



## Nagoya City University Academic Repository

学位の種類	博士(ナノメディシン科学)
報告番号	甲第1538号
学位記番号	第314号
氏名	村門 愛
授与年月日	平成28年3月23日
学位論文の題名	コロイド系の温度誘起結晶化とゲル固定結晶のイオン透過性の研究
論文審査担当者	主査： 尾関 哲也 副査： 山中 淳平, 林 秀敏, 松本健郎 (名古屋工業大学)

名古屋市立大学学位論文

コロイド系の温度誘起結晶化と  
ゲル固定結晶のイオン透過性の研究

平成27年度(2016年3月)

名古屋市立大学大学院薬学研究科  
共同ナノメディシン科学専攻  
コロイド・高分子物性学分野

村門 愛

1. 本論文は、2016年3月名古屋市立大学大学院薬学研究科において審査されたものである。

主査 尾関 哲也 教授

副査 林 秀敏 教授

松本 健郎 教授 (名古屋工業大学)

山中 淳平 教授

2. 本論文は、学術情報雑誌に掲載された次の報文を基礎とするものである。

1. Ai Murakado, Akiko Toyotama, Masaaki Yamamoto, Ryota Nagano, Tohru Okuzono and Junpei Yamanaka, Thermoreversible crystallization of charged colloids due to adsorption/ desorption of ionic surfactants.

*J. Colloid Interface Sci.*, **465**, 200-207 (2016).

2. Ai Murakado, Yuri Nishimura, Akiko Toyotama, Tohru Okuzono and Junpei Yamanaka, Ion transport through gel-immobilized charged colloidal crystals.

in preparation

3. 本論文の基礎となる研究は、山中 淳平教授の指導のもとに名古屋市立大学大学院薬学研究科において行われた。

本論文においては、以下に示す略号、記号を用いた。

#### 略号表

bcc	体心立方構造
fcc	面心立方構造
VDW	van der Waals
PS	ポリスチレン
EG	エチレングリコール
CMC	臨界ミセル濃度
SOS	sodium alkyl sulfate
SHS	sodium hexadecyl sulfate

#### 記号表

$d$	粒子径
$\varepsilon$	誘電率
$r$	中心間距離
$1/\kappa$	デバイ遮蔽長
$a_p$	粒子半径
$I$	イオン濃度
$I^*$	相境界におけるイオン濃度
$\phi$	粒子の体積分率
$Z_{eff}$	実効表面電荷数
$Z_0$	粒子表面の解離基の数
$\sigma_{eff}$	実効表面電荷密度
$\eta$	粘度
$\Lambda$	モル伝導率
$\lambda$	波長
$n$	屈折率
$C_{EG}$	EG の濃度
$C_{SOS}$	SOS の濃度
$C_{surf}$	界面活性剤濃度
$C_{surf}^*$	相境界における界面活性剤濃度
$U(d)$	Yukawa ポテンシャル

$S$	吸着した界面活性剤濃度
$S^*$	相境界における吸着した界面活性剤濃度
$C$	未吸着の界面活性剤濃度
$C^*$	相境界における未吸着界面活性剤濃度
$C_c$	粒子の対イオン濃度
$C_s$	媒体中の塩濃度
$\zeta$	ゼータ電位
$\kappa$	電気伝導率 (第三章)
$D$	拡散係数
$D_0$	ゲルのみでの拡散係数
$C$	HCl の濃度 (第三章)
$J$	流速
$Q$	透過量
$V$	セルの体積
$A$	ゲル膜の面積
$dx$	ゲル膜の厚さ
$\xi$	電解質の濃度
$X$	固定電荷密度
$\omega_+$	カチオンのモル移動度
$\omega_-$	アニオンのモル移動度
$D_s$	障壁効果
$t$	イオンの輸率

# 目次

第一章 緒言	1
1. コロイド結晶	
1-2 コロイドとコロイド結晶	
1-2 粒子の安定化	
1-3 結晶化の制御	
1-4 コロイド結晶の材料への応用	
2. 温度誘起結晶化	
3. イオン透過	
4. 本研究の概要	
第二章 EG/水混合液中における荷電コロイドの結晶化	7
2-1 はじめに	
2-2 試料	
2-3 方法	
2-4 結果と考察	
A. EG/水混合液中での結晶化	
B. EG/水混合液中での表面粒子への吸着	
C. 温度誘起結晶化メカニズム	
D. 結晶化挙動における EG 濃度の影響	
2-5 結論	
第三章 コロイド結晶ゲル固定のイオン透過性	24
3-1 はじめに	
3-2 試料	
3-3 方法	
3-4 結果と考察	
A. PS 粒子のゲル固定	
B. 結晶固定ゲルのイオン透過性	
C. ゲル中での拡散に関する検討	
3-5 結論	

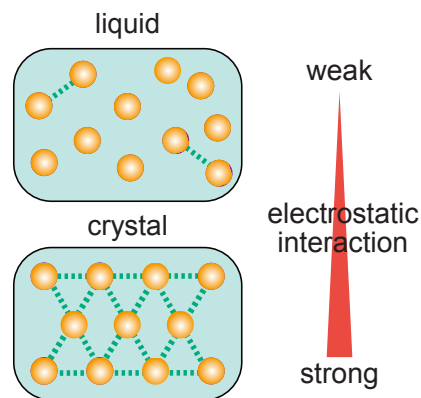
第四章 結論	34
第五章 今後の展望	35
謝辞	36
参考文献	37

## 第一章 緒言

### 1. コロイド結晶

#### 1-1 コロイドとコロイド結晶

コロイドとは、分散媒と分散相からなり、少なくとも一次的にはナノメートルからマイクロメートルサイズの分散相が媒体に分散している状態をいう。コロイド粒子は、適切な条件において、液体中において体心立方構造(bcc)や面心立方構造(fcc)のように三次元的に規則正しく配列する。この規則構造をコロイド結晶と呼び、規則的研究が長年検討されてきた[1-4]。コロイド系の結晶構造は、(1) 一粒子を光学顕微鏡によりその場観察ができる、(2) 粒子間に働く相互作用が多様で、その大きさの制御が広範囲でできる、(3) 結晶成長などの非平衡過程や動的過程のモデルとして観察ができる。などの特性がある。このため、コロイド結晶は原子・分子系のモデルとしても有用である[5,6]。



**Figure 1** Crystallization of colloidal particles. Model of the charged colloidal dispersions.

#### 1-2 粒子の安定化

コロイド粒子間には van der Waals (VDW) 引力が働く。粒子間の VDW 引力は強く、長距離に作用するため、粒子の凝集を生じる。コロイド系を安定に保つためには、(1) VDW 引力を十分小さくする、(2) 高分子などにより粒子表面を修飾し、立体障害により粒子同士の直接接触を防ぐ、(3) 粒子表面に電荷を導入し、粒子間の静電反発により凝集を防ぐなどの手法を用いる。

荷電コロイド粒子は、媒体中において、粒子表面に存在する硫酸基やシラノール基などの解離基が解離することにより表面電荷を持つ。粒子間に働く静電的相互作用により、荷電コロイド系は安定化している。静電相互作用が弱いとき、系はランダムに配列した液体状態を示し、静電相互作用が強いとき、粒子が三次元的に規則正しく配列した結晶状態に相転移する[1-4]。(Figure 1) 結晶は体心立方構造または面心立方構造をとり、Bragg 回折により構造色が観察される。構造色は粒子径やコロイド粒子の粒子濃度により調節できる。この光学特性より、コロイド結晶はフォトニック材料として用いられる[7-9]。



静電相互作用を考える上で、媒体中に存在する対イオンや塩に由来するイオンの静電遮蔽効果が重要である。媒体中のイオン濃度が大きいほど、粒子間相互作用が働く距離は短くなる。中心間距離  $r$  を隔てた半径  $a_p$ 、電荷数  $Z$  の二つの粒子に対し、二粒子間のポテンシャルは以下のような湯川型の遮蔽されたクーロンポテンシャルによって表される (Figure 2) [1-4]。なお  $\epsilon$  は媒体の誘電率である。

$$U(r) = A \frac{(Ze)^2 \exp(-\kappa r)}{4\pi\epsilon r}$$

$$A = \frac{\exp(2\kappa a_p)}{(1 + \kappa a_p)^2}$$

ここで、 $e$  は電気素量、 $\kappa$  は遮蔽の程度を表している。 $1/\kappa$  はデバイの遮蔽長と呼ばれる。 $A$  は幾何学的因子と呼ばれ、粒径の影響を含んでいる。また、Robbinsらは、パラメーターとして  $k_B T / U(d)$  と  $\kappa d$  を用いて、計算機シミュレーションにより結晶化相図を決定している (Figure 3) [10]。

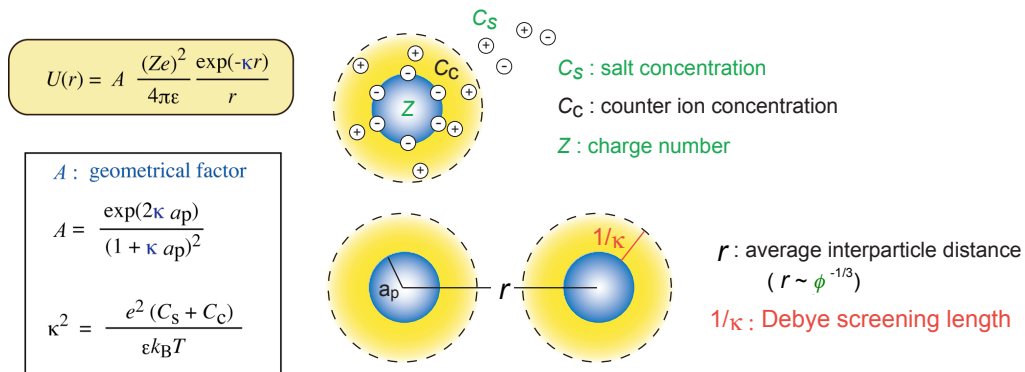


Figure 2 Yukawa potential (Screened Coulomb potential).

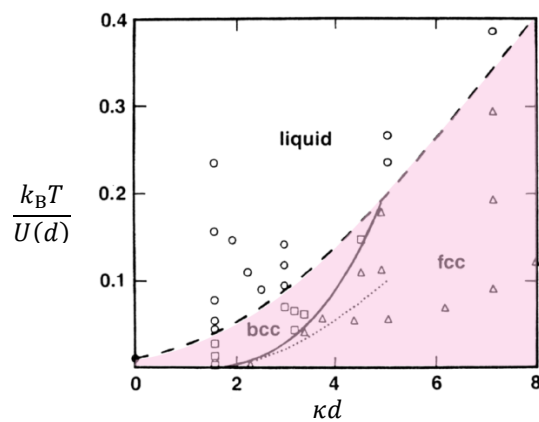


Figure 3 Phase diagram of charged colloid simulated by Robbins et al., J.Chem.Phys.88,3286(1988).

### 1-3 結晶化の制御

コロイド結晶は、一般に、多数のグレインからなる多結晶構造を持つ。結晶相と液体相の相境界付近では核生成頻度が少ないため、グレインサイズは大きくなる。これは、原子・分子系においても共通する挙動である。しかし、グレインの大きい結晶を生成する条件は限定されている。一方、結晶材料の応用は結晶サイズにより制限されるため、大型結晶作成方法の検討がされている[11]。原子・分子系の単結晶の形成では、温度勾配による作成が一般に用いられる。しかし、荷電コロイドの結晶化には温度  $T$  は弱い変数であることが知られている[10,12]。これは分散媒の誘電率  $\epsilon_r$  の温度依存性による。誘電率は理想的には  $1/T$  に比例し、 $\epsilon_r T$  は一定である。このため、相互作用は  $T$  により大きく変化しない[10]。なお剛体球の結晶化は粒子の体積分率のみによって決まる[13,14]が、浸透圧の温度依存性[15]、相分離[16]や感熱性マイクロゲル粒子の体積変化[17,18]、枯渇作用を用いた剛体球の結晶化 [19]により制御可能である。

荷電コロイド系では、塩濃度  $I$ 、体積分率  $\phi$ 、電荷数  $Z$  のいずれかが変化することにより、温度勾配下でも一方向結晶化が起こる。シリカコロイドのような pH 依存性のコロイドの場合では、コロイド系にピリジンなどを添加し、ピリジンの解離度の濃度依存性を利用する結晶化を温度制御できる[20,21]。これを用いたゾーンメルト法[22]などの温度勾配により結晶をコントロールする方法がある。しかし、これらの方法は、pH に依存する電荷を持つものに限定される。

### 1-4 コロイド結晶の材料への応用

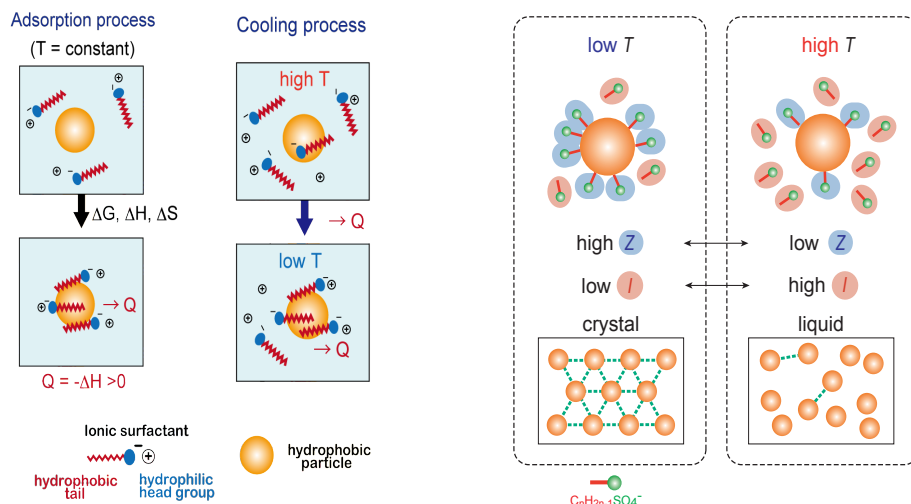
コロイド結晶の特性を生かして光学材料への応用が検討されているが[7-9]、コロイド結晶は軽い振とうやひずみにより容易に破壊されるため、応用展開には結晶構造の固定化が必要である。ポリスチレンやポリアクリル系高分子などの汎用性ポリマーや、シリコンおよびメラミン樹脂などの熱硬化性プラスチックなどでの固定化が期待されている。一般に、低誘電率媒体中ではクーロン力が強くなるため結晶化しやすいが、媒体中で粒子の表面電荷が解離しづらくなるため、電荷数が下がり結晶化が起こりにくい。また、電荷を与えることができると結晶は安定化する。コロイド結晶の材料応用のため、低誘電率媒体中での結晶化の研究が重要であるが、これまで詳細は報告されていない。

## 2. 温度誘起結晶化

これまで本研究室では、冷却により結晶化、昇温により融解する温度誘起結晶化について報告している[23]。この方法は、粒子表面へのイオン性界面活性剤の吸着の温度依存性を基にしている。イオン性界面活性剤の吸着はコロイドの安定化に広く用いられ、強い吸着により結晶化を制御できる[24]。

一般に、粒子に界面活性剤が吸着する場合、自由エネルギー変化 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ において、分子の吸着により自由度が減少するため、エントロピーは減少する。一方、自発的な吸着の場合、 $\Delta G$ は熱として放出されるため減少する。よって $\Delta H = \Delta G + T\Delta S < 0$ より、系は発熱する。ルシャトリエの法則により、系を冷却すると吸着平衡は発熱方向にシフトするため、低温にすると吸着量は増加する[23]。

イオン性界面活性剤存在下における水分散ポリスチレン粒子を用いた温度誘起結晶化メカニズムを Figure 4 に示す。界面活性剤の濃度は、臨界ミセル濃度 (CMC) 以下で行う。界面活性剤を添加すると、分子は粒子表面に吸着して粒子の表面電荷数を増加させる。未吸着の界面活性剤は水中に残るため、媒体中のイオン濃度  $I$  が増加する。系を冷却すると、界面活性剤分子がより吸着し、電荷数  $Z$  が増加する。また、イオン濃度  $I$  は減少する。よって静電相互作用が増加するため、結晶化する。一方、系を加熱すると、吸着量が減少するため、電荷数  $Z$  は減少し、イオン濃度  $I$  が増加するため、結晶化が起こらない。



**Figure 4** Thermoresponsive crystallization of PS dispersion due to temperature dependence of ionic surfactant (sodium alkylsulfate) adsorption.  $\text{Na}^+$  ions are not shown.

しかし、温度誘起結晶化メカニズムについて、 $Z$ や $I$ の変化のいずれが結晶化に重要かは明らかになっていない。

本研究では、エチレングリコール (EG) /水の混合液中において PS コロイド粒子を用いた温度誘起結晶化を検討した。EG/水混合系で、粒子の表面へのイオン性界面活性剤の吸着量を調節することによって結晶化を制御した (Figure 5)。結晶化のメカニズムについて吸着実験と理論相図をもとに議論を行った。

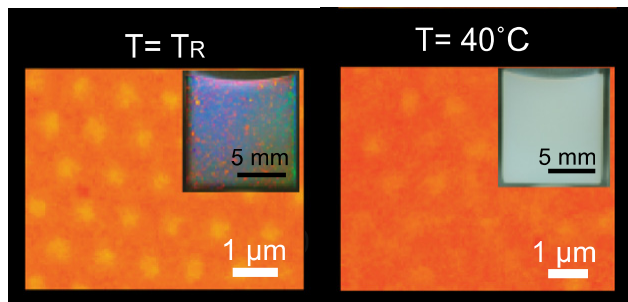


Figure 5 Thermoreversible crystallization of charged colloids.

### 3. イオン透過

コロイド結晶の医学・薬学分野への応用が期待されている。特に、センシングや製剤学への応用が期待される[25]。現在、コロイド結晶を高分子ゲルで固定する方法[26,27]が報告されている。高分子ゲルは外力や温度変化などの外部環境に応答するという性質を持つ。コロイド結晶をゲルで固定することで、コロイド結晶の性質とゲルの性質を併せ持ち、光センサーへの応用が期待される。外力や温度変化によりゲルは容易に変形する。このとき、固定されているコロイド結晶の格子面間隔が変化するため、Bragg 波長の制御が可能である (Figure 6)[28]。この特性を利用した、チューナブル分光素子、超小型光センサーへの応用が期待される。

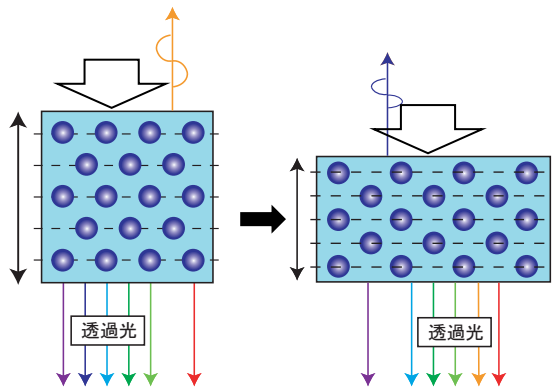


Figure 6 Illustration of the Bragg peak shift for the immobilized charged colloidal crystal by mechanical compression.

本研究室では、アクリルアミドゲルを用いた、コロイド結晶の固定化を行い、ゲルからの薬物放出制御[29]やコロイド結晶のセンシング応用についての検討を行ってきた。コロイド結晶固定ゲルのイオン選択透過性や分離特性についての研究は、コロイド結晶のセンシング分野への応用のために必要不可欠である。これまで、ゲルの膜透過性や高分子膜、荷電膜のイオン透過性についての研究はなされているが、コロイド粒子がイオン透過性に及ぼす影響についての詳しい報告はされていない。

そこで本研究では、ゲル中におけるコロイド結晶状態がイオンの透過に及ぼす影響 (Figure 7) に関して、コロイド粒子結晶固定ゲルを荷電膜として膜透過実験を行った。また、Teorell の理論との比較を行った。

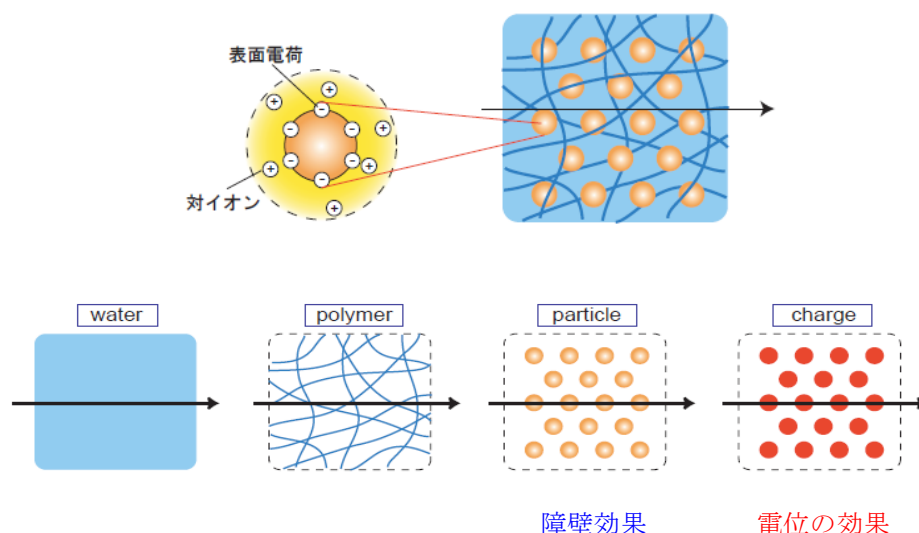


Figure 7 Mechanism of ion transport through gel-immobilized charged colloidal crystals.

#### 4. 本研究の概要

(1) 水よりも低い誘電率をもつエチレングリコール (EG) /水の混合溶液中において、界面活性剤の粒子表面への吸着を利用して荷電ポリスチレンコロイド粒子の結晶化を検討した。また、吸着挙動と結晶化メカニズムについての検討を吸着実験と理論相図をもとに行った。

(2) ゲル中におけるコロイド結晶状態がイオンの透過に及ぼす影響に関して、ポリスチレンコロイド粒子結晶固定ゲルを荷電膜として膜透過実験を行った。Teorell の理論との比較からイオン透過に及ぼす影響について検討した。

## 第二章 EG/水混合液中における荷電コロイドの結晶化

### 2-1 はじめに

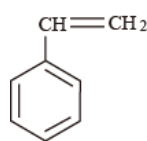
本研究室ではこれまでに水系における界面活性剤の吸着を用いた温度誘起結晶化について報告している[23]。本研究では、エチレングリコール (EG) /水の混合液中において PS コロイド粒子を用いた温度誘起結晶化を検討した。また結晶化は、イオン濃度と温度による誘電率の変化、電荷数の変化によって決まると考えられ、そのメカニズムについて議論した。

### 2-2 試料

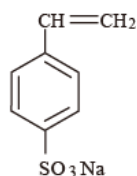
#### A. PS 粒子

ポリスチレン (PS) 粒子として 100 nm 程度の 3 種類の PS 粒子を用いた。結晶のピーク位置が可視光領域に存在するためである。また、光学顕微鏡観察には 480 nm の PS 粒子を用いた。PS 粒子は、ソープフリー乳化重合法により合成した[30]。モノマーとして styrene (St, Wako, Scheme 1)、アニオン性モノマーとして p-styrenesulfoic acid sodium salt (NaSS, 和光純薬工業, Scheme 2)、溶媒として Milli-Q 水および methanol (MeOH, 和光純薬)、架橋剤として divinylbenzene (DVB, ナカライテスク, Scheme 3)、ラジカル重合開始剤として potassium peroxydisulfate (KPS, 関東化学, Scheme 4)を用いた。なお、styrene と divinylbenzene は 1N の NaOH を用いて重合禁止剤を取り除いて用いた。

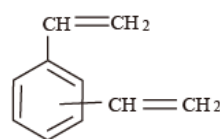
水、MeOH、St、NaSS、スチレン、DVB を混合し、ホットプレート付マグネットスターラー (東京理化工械) 及びアルミブロック恒温槽 (SynFlex, 東京理化工械) で 80°C に保ち、回転数 600rpm、アルゴン雰囲気下で 2 時間攪拌を行った。その後 KPS を添加してさらに 7 時間攪拌することによりポリスチレン粒子 (p(St-co-NaSS), Scheme 5) を得た (Scheme 6)。水は Milli-Q システム (Millipore, MA, U.S.A) により得た超純水 (18.2MΩ・cm) をアルゴンバブリングして用いた。粒子合成の際の試薬の組成を Table 1 に示す。



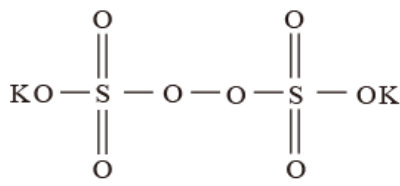
Scheme 1



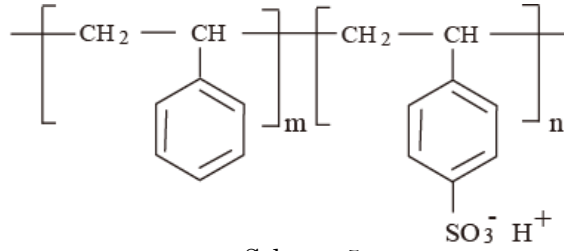
Scheme 2



Scheme 3



Scheme 4



Scheme 5

**Table 1.** Compositions of reaction solutions for PS particle synthesis.

Sample	Styrene (mL)	DVB (mL)	NaSS (g)	2VP (g)	MeOH (mL)	H <sub>2</sub> O (mL)	KPS (g)
PS1	20	1	0.25	–	5	100	0.0075
PS2	20	1	–	–	5	200	0.25
PS3	20	1	0.2	–	5	100	0.1
PS4	20	1	0.1	–	5	135	0.1

得られた PS 粒子はヴィスキングチューブ（日本メデカルサイエンス社）に入れ、イオン交換水（Elix）および MilliQ 水に対して一ヶ月以上透析を行い、水の電気伝導度が 1.0  $\mu\text{S}/\text{cm}$  以下になるまで精製した。さらに、イオン交換樹脂として AG501-X8(D)型 mixed(Bio-Rad Labs, CA, U.S.A.)を用いて精製した。

後述の動的光散乱法および電気伝導度測定により粒子径  $d$  と、実効表面電荷数  $Z_{\text{eff},0}$  を求めた (Table 2)。また、電気伝導度滴定により粒子が表面にもつ解離基の数  $Z_0$  を決定した[31]。さらに実効表面電荷密度  $\sigma_{\text{eff},0}$  を  $d$  と  $Z_{\text{eff},0}$  の値から求めた。

**Table 2.** Characteristics of colloidal particles used in the present study.

Sample	$d$ (nm)	$Z_{\text{eff},0}$	$Z_0$	$\sigma_{\text{eff},0}$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )
PS1	140 $\pm$ 26	1300	–	0.39
PS2	440 $\pm$ 120	4230	–	0.09
PS3	120 $\pm$ 12	850	13100	0.40
PS4	130 $\pm$ 17	1360	14800	0.39

## B. 界面活性剤

イオン性界面活性剤として、アニオン性の sodium alkyl sulfate ( $n=6, 12, 16, 18$ ) (Figure 8) を用いた。

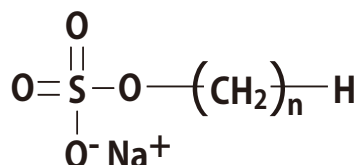


Figure 8 Sodium alkyl sulfate.

## C. 分散媒

分散媒として、水およびエチレングリコール (EG) 水溶液を用いた。

水は、Milli-Q システム (Millipore, MA, U.S.A.) によって精製した超純水 (電気伝導度  $0.6 \mu\text{S/cm}$  以下) を用いた。

EG は、80% EG 水溶液をイオン交換樹脂存在下で 30 分間震盪させるイオン交換法により精製を行った。精製後の EG 水溶液は、電気伝導度が  $0.05 \mu\text{S/cm}$  以下であることを確認して用いた。各  $C_{\text{EG}}(\%)$  に対する EG の誘電率  $\epsilon$  は誘電率計、 $\Lambda_{\text{H}^+}$  は電気伝導度測定により求めた ( $T = 25^\circ\text{C}$ )。粘性と  $\Lambda_{\text{Cl}^-}$  は文献値である。(Table 3)

Table 3. Characteristics of EG/water

EG 濃度 (%)	$\epsilon$	$\eta$ (cP <sub>S</sub> )	$\Lambda_{\text{H}^+}$ (S cm <sup>2</sup> /mol)	$\Lambda_{\text{Cl}^-}$ (S cm <sup>2</sup> /mol)
0	78.2	0.889	349.8	69.3
20	71.0	1.476	237.7	46.4
40	62.9	2.528	143.7	28.0
60	54.6	4.387	72.3	16.7
80	48.4	7.395	29.9	8.7
100	38.6	11.89	23.1	4.8

## 2-3 方法

### A. 動的光散乱法による粒子径の測定

合成した粒子の粒子径を動的光散乱法により求めた。試料分散液を調製し、 $[\text{NaCl}] = 0.1 \text{ mM}$  として石英製 DLS 用セルを用いて動的光散乱解析装置



(FDLS-3000S : 大塚電子社製) を用いて測定した。3 回の測定値の平均値を用いた。

#### B. 粒子濃度の決定

分散液中の粒子濃度を、絶対乾燥法によって決定した。3 mL のガラス製サンプル管瓶を超純水で洗浄後、80°C で乾燥させた後、室温でシリカゲルを共存した空気雰囲気下で冷却・乾燥させて秤量し、風袋の値を得た。PS 粒子水分散液 1 mL をサンプル管瓶にとり、80°C で 2 日間乾燥させた後、恒量値を秤量した。ポリスチレン粒子の比重 (1.05) を用いて、分散液中の粒子の体積分率( $\phi$ )を決定した。秤量には、電子天秤 (METTLER TOLEDO) を用いた。

#### C. 電気伝導度測定

電気伝導度計(DS-52, HORIBA)を用いて測定した。測定には、特注のガラス製の並行型白金電極の抵抗セル、セル定数は  $0.966 \text{ cm}^{-1}$  を用いた。測定中の温度は水を循環させて 25°C とした。また、電気伝導度滴定により粒子の電荷数を決定した。 $\phi=0.01$  の PS 水分散液 5 mL に 0.01 M の NaOH 水溶液を添加しながら、電気伝導度測定を行った。

#### D. 粘度測定

精製した EG 水溶液の粘度  $\eta$  を水で希釈して測定した。オストワルド型粘度計を用いて 25°C で測定した。EG の濃度 ( $C_{EG}$ ) は  $\eta_r$  と  $C_{EG}$  の関係式  $C_{EG} (\%) = -47.94 + 58.64 \eta - 10.631 \eta^2$  から決定した (Figure 9)。

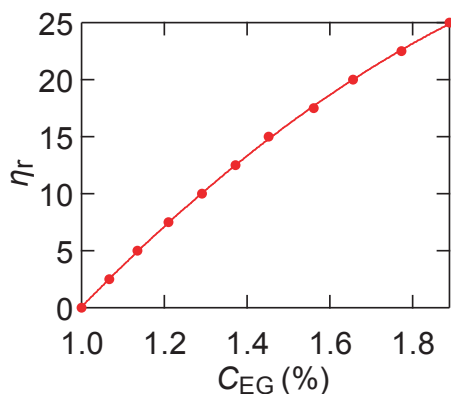


Figure 9 Viscosity of EG solution.

## E. 光学顕微鏡

反射型の倒立顕微鏡(ECLIPSE 80i, ECLIPSE Ti-S, Nikon 社製)を用いて EG/水中における結晶の観察を行った。対物レンズは油浸対物レンズ (100×) (Nikon 社製 Plan Flour) を用いた。サンプルはアルミニウムブロックヒーターを用いて、顕微鏡のステージ上で温度制御を行いながら観察した。

## F. 反射スペクトル測定

コロイド結晶からの Bragg 反射に起因するピークの有無を反射スペクトル測定により評価した。可視および近赤外領域における反射ピークを光ファイバー型の分光光度計 (USB2000 および NIR512, Ocean Optics, FL) を用い、測定した。光は直角に反射させ、測定範囲は直径 1 mm の円状領域の平均を用いた。

さらに、計算によりピーク波長位置を求めた。Bragg 回折は  $d = \frac{m\lambda}{2n \sin \theta}$  で表され、 $d$  は格子面間隔、 $\theta$  は格子面と光の入射とがなす角度、 $m$  は任意の自然数、 $n$  は屈折率、 $\lambda$  は入射光の波長である。

さらに結晶は bcc 構造をとるので、格子面間隔  $d(110) = \frac{1}{\sqrt{2}}a$  より

$$\lambda = \frac{2nasin\theta}{\sqrt{2}m} \quad (1)$$

と表される (Figure 10)。また、1 粒子あたりの体積  $V$  は、 $V = \frac{4}{3}\pi r^3$  と表せる

( $r$  は粒子の半径)。ここで数密度  $N$  に着目すると、 $N = \frac{\phi}{V} = \frac{2}{a^3}$  となる。(  $\phi$  : 体積分率, 分散液 1 cm<sup>3</sup> あたりの粒子が占める体積の割合)。以上より

$$a = \sqrt[3]{\frac{8\pi r^3}{\phi}} \quad (2)$$

を得る。ここで、 $n$  はコロイドの平均屈折率であり、水の屈折率を 1.33、PS の屈折率を 1.59、EG の屈折率を 1.43 として、

$$n = 1.59\phi + (1.43C_{EG} + 1.33C_{水})(1 - \phi) \quad (3)$$

である。(1), (2), (3)式より、ピーク波長  $\lambda$  を求めることができる。

ただしここでは  $m = 1$  または  $2$ ,  $\theta = 90^\circ$  である。

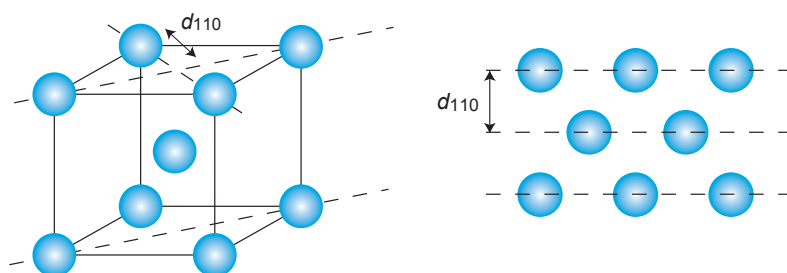


Figure 10 Structure unit of colloidal crystal of bcc lattice.

### G. 吸着量測定

イオン性界面活性剤の粒子への吸着量を測定するために、水系では超遠心機 Optima XE-90 (ベックマンコールター社製, CA) を用いて測定を行った。25°C で 30,000rpm、3 時間遠心分離した。また、高濃度の EG/水系においては遠心では十分な分離ができないため、フランツセルを用いた測定[32,33]を行った (Figure 11)。ポアサイズ 0.1  $\mu\text{m}$  の半透膜を介し、セル A に界面活性剤を添加した PS 分散液、セル B に溶媒のみを入れ、平衡状態になるまで攪拌を行った。空気恒温槽内で実験を行い、温度は一定である。T = 5, 25, 50°C で測定を行った。未吸着の界面活性剤の濃度の評価の際、吸着平衡に達するため、48 時間後に測定を行った。

平衡状態に達した後、セル B 内に存在する未吸着の界面活性剤濃度を測定した。メチレンブルーによる比色法[34]を用いて、SOS 中の S の定量を行った。セル B からとった溶液 3 mL にメチレンブルー ( $8.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ , 3 mL) を混ぜ、クロロホルム (5 mL) を加える。10 分攪拌し、20 分静置した。水中に存在している SOS は、SOS 中の S イオンがメチレンブルーと錯体を形成し、SOS はクロロホルム層に移動する。そこで、クロロホルム層をとり、吸光光度計を用いて吸収スペクトル測定を行った。S イオンの 652 nm におけるピークから、界面活性剤の吸着量を決定した。なお、超遠心機による分離と分配セルによる分離は吸着量の差はなかった。

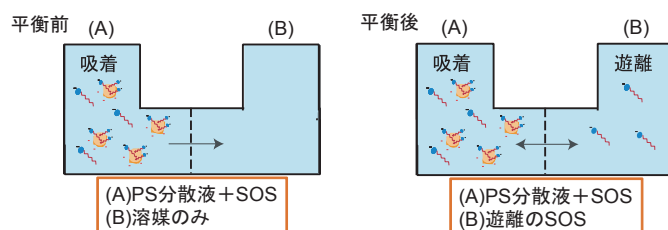


Figure 11 Mechanism of adsorption experiment.

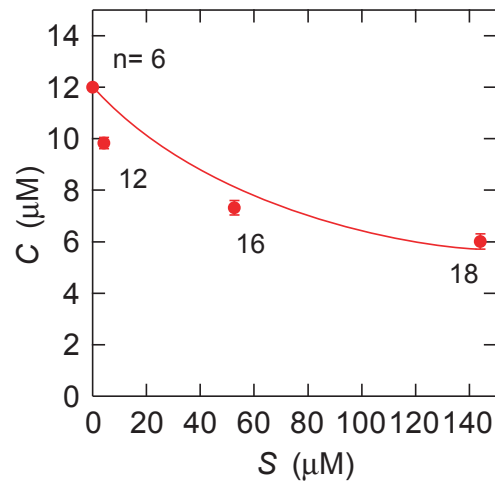
## H. 結晶化相図の作成

反射スペクトル測定による Bragg 回折の検出により EG/水における PS の結晶化相図を作成した。界面活性剤として SOS を用いた。コロイド試料はポリメチルメタクリレート製のセル（内部体積  $1 \times 1 \times 4.5$  cm）に全量 1 mL のサンプルを調製した。添加した界面活性剤の濃度は未吸着の界面活性剤の濃度が CMC 以下になるようにした。セルはふたをし、テフロンテープにより密閉した。恒温槽に 10 分間浸け、温度を調節しスペクトル測定を行った。水中における SOS の CMC は、電気伝導度滴定の結果から、 $25^\circ\text{C}$  で  $140 \mu\text{M}$ 、 $40^\circ\text{C}$  で  $230 \mu\text{M}$  と分かっている。結晶化相図は、結晶状態と液体状態の共存しており、少しでも結晶状態が見られるものは相図において“結晶”と表している。

## 2-4 結果と考察

### A. EG/水混合液中での結晶化

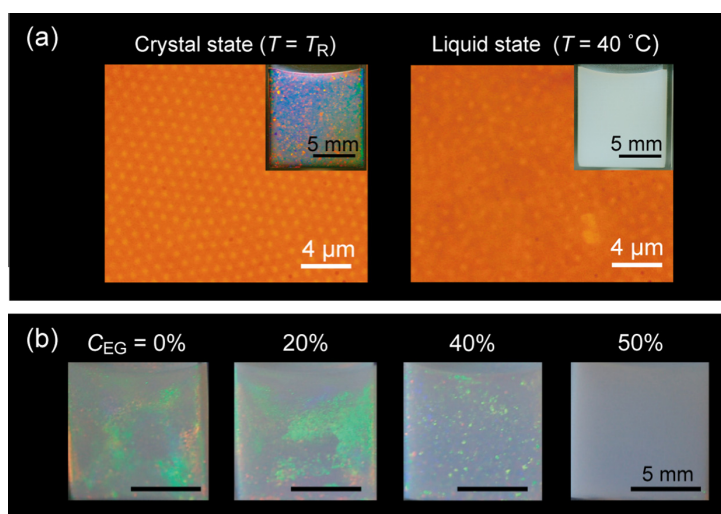
界面活性剤のコロイド粒子表面への吸着を利用して、EG/水混合媒体中において PS 粒子の結晶化を検討した。EG は  $25^\circ\text{C}$  において誘電率は  $\epsilon_r = 38.7$  である。これは、水の誘電率 78.3 よりも低い、理論計算からイオンの解離やコロイド粒子の結晶化には十分である [35]。また、EG 濃度 ( $C_{\text{EG}}$ ) を変えることにより、界面活性剤の疎水部と PS 粒子の親和性を制御することができる。イオン性界面活性剤として、炭素鎖の長さの違う Sodium alkyl sulfate ( $n = 6, 12, 16, 18$ ) を用いた。各界面活性剤の粒子への吸着量を超遠心法によって測定した。吸着している界面活性剤の濃度を  $S$  ( $\mu\text{M}$ )、未吸着の界面活性剤の濃度を  $C$  ( $\mu\text{M}$ ) とする。様々な界面活性剤を用いて、仕込みの界面活性剤濃度に対する  $S$  と  $C$  の割合をプロットした。結果を Figure 12 に示す。その結果、 $n=18$  のとき吸着量が多いことが分かった。そこで、炭素鎖の長さが長く、十分な吸着量が得られるため  $n=18$  の Sodium octadecyl sulfate (SOS) を以下の実験で用いた。



**Figure 12** Adsorbed amounts ( $S$ ) of various surfactants onto PS4 particles.

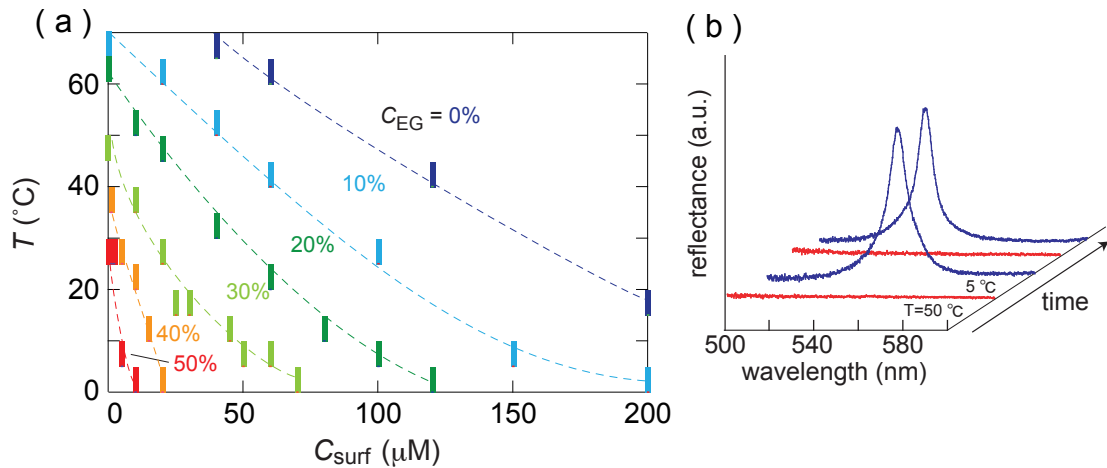
EG/水混合媒体中における結晶化の一粒子観察を室温（約  $25^{\circ}\text{C}$ ）、 $40^{\circ}\text{C}$ でそれぞれ光学顕微鏡により行った。Figure 13(a)に EG 水溶液 PS2 の  $C_{\text{EG}}=30\%$ 分散系の光学顕微鏡像を示す。体積分率  $\phi=0.015$  とした。加えた界面活性剤の濃度  $C_{\text{SOS}}=10 \mu\text{M}$  である。

試料は室温では結晶状態にあったが、 $40^{\circ}\text{C}$ に昇温すると、結晶は融解し液体状態をとることが明らかになった。また、PS1  $\phi=0.01$ ,  $C_{\text{SOS}}=20 \mu\text{M}$  の結晶化の外観から、室温では結晶化し  $40^{\circ}\text{C}$ では液体状態をとることが明らかになった。また、 $T=5^{\circ}\text{C}$ において、様々な  $C_{\text{EG}}$  に対する PS4 の結晶化の様子を観察した (Figure 13(b)).  $C_{\text{EG}} \leq 40\%$  のときサンプルは結晶化したが、 $C_{\text{EG}}=50\%$  のとき、液体状態を示した。この結果から、高濃度の  $C_{\text{EG}}$  中では結晶化が起こりにくいことが明らかになった。理由として、 $C_{\text{EG}}$  が高くなると EG と界面活性剤の疎水部との親和性が EG と PS 粒子との親和性よりも高くなり、粒子への吸着量が減少するためと考えられる。



**Figure 13** (a) Optical micrographs of PS2 colloids in EG/water in the presence of SOS at room temperature ( $T_R$ ) and 40 °C.  $\phi = 0.015$ , [SOS] = 10  $\mu\text{M}$ . Insets are overviews of PS1 colloids at the same  $T_S$ .  $\phi = 0.01$ ; [SOS] = 20  $\mu\text{M}$ ,  $C_{EG}=30\%$ . (b) Overviews of PS4 colloids in EG/water at various  $C_{EG}$  values.  $T = 5$  °C.

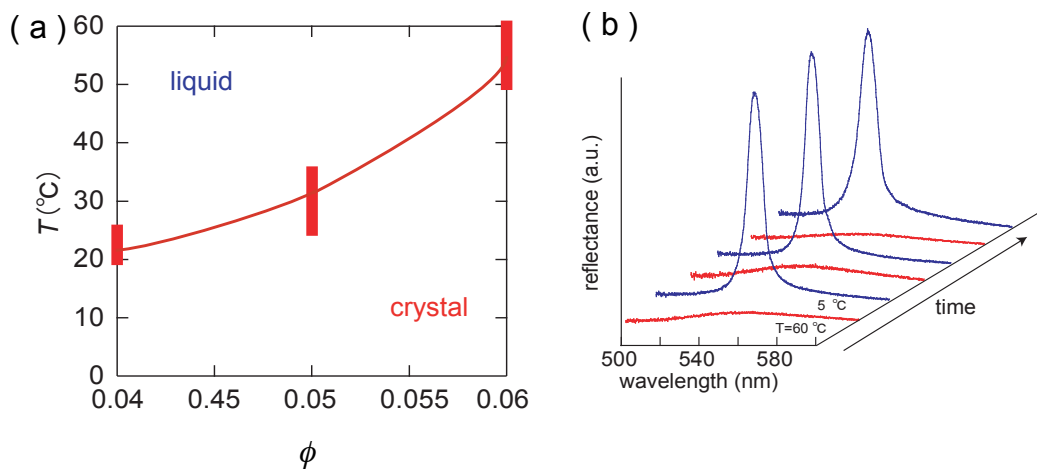
様々な  $C_{EG}$  における SOS 添加系の PS4 の目視による結晶化相図を Figure 14 に示す。このとき  $\phi = 0.01$  である。シンボルが結晶と液体の相境界を示す。相境界よりも高温側が液体状態、低温側が結晶状態である。様々な  $C_{EG}$  に対し、低温では結晶化し、高温では結晶が融解する温度誘起結晶化が観察された。また、 $C_{SOS}$  が高いほど結晶境界温度  $T^*$  は下がることが明らかになった。この挙動は、水系における温度誘起結晶化と同じである[23]。さらに、 $C_{EG}$  が高くなるにつれ、結晶領域が  $C_{SOS}$  の低い方に限定されることが明らかになった。また、結晶状態を確認するために反射スペクトル測定を行った。 $C_{EG} = 20\%$ ,  $C_{SOS} = 20$   $\mu\text{M}$  のとき、系の温度を  $T = 5^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$  と交互に変え、反射スペクトルを測定した。 $5^\circ\text{C}$  において結晶の反射ピークが 550 nm 付近に確認されたが、 $50^\circ\text{C}$  ではピークが消え、結晶が融解していることが確認できた。Bragg 回折の式から得られた反射ピークの位置は 585 nm であった。実験から得られた波長とわずかにずれが見られた。また、この操作を何度か繰り返し行い、温度誘起結晶化は可逆的であるということが確認できた。



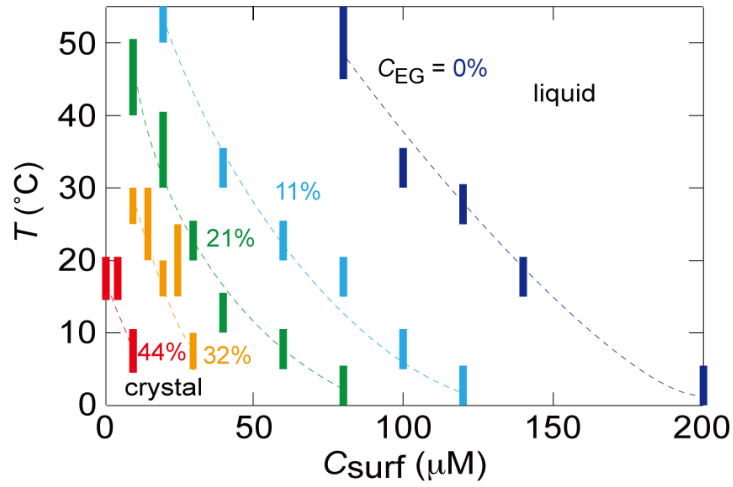
**Figure 14** (a) Crystallization phase diagram for PS4 ( $\phi = 0.01$ ) colloid in the presence of SOS at various  $C_{EG}$  values. (b) Reflectance spectrum for PS4,  $C_{EG} = 20\%$ ,  $C_{SOS} = 20 \mu\text{M}$ .

$\phi = 0.01$  のとき  $C_{EG} > 60\%$  では結晶化は観察されなかったが、粒子濃度を高くすると、 $C_{EG}$  が高くても結晶化が観察された。PS3 を用いて、 $C_{EG} = 80\%$  における結晶化を検討した。このとき、 $C_{surf} = 10 \mu\text{M}$ 、 $\phi = 0.04, 0.05, 0.06$  で  $T^*$  はそれぞれ、 $23^\circ\text{C}$ 、 $30^\circ\text{C}$ 、 $55^\circ\text{C}$  であった (Figure 15(a))。また、反射ピークは  $T = 5^\circ\text{C}$  のとき  $530 \text{ nm}$  付近で見られた。これは Bragg 回折から計算により求めた反射ピーク  $516 \text{ nm}$  とほぼ一致したことから結晶は bcc 構造をとることがわかった。また温度誘起結晶化は可逆的であるということが確認できた。(Figure 15(b))

PS1 を用いた場合でも温度誘起結晶化が見られた (Figure 16)。結晶化における  $C_{EG}$  高いと結晶化しなくなり、また  $C_{SOS}$  が高いほど結晶境界温度の減少が見られ、温度誘起結晶化はよく再現した。



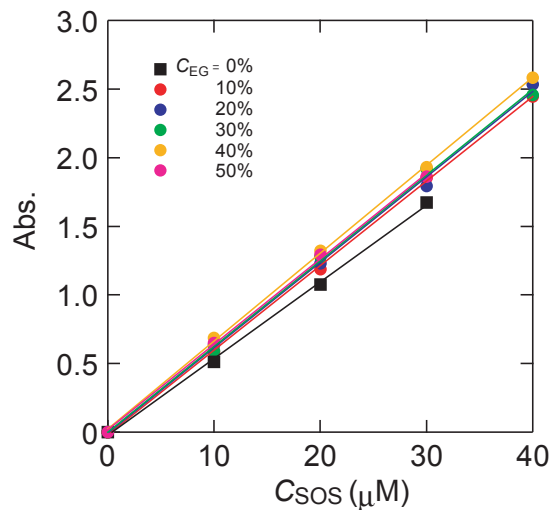
**Figure 15** (a) Crystallization phase diagram for PS3 colloid in the presence of SOS at various  $\phi$  values. (b) Reflectance spectrum for PS3,  $C_{EG} = 80\%$ ,  $C_{surf} = 10 \mu\text{M}$ .



**Figure 16** The crystallization phase diagram of PS1 + SOS colloids defined by  $T$  and  $C_{\text{surf}}$  at various values of  $C_{\text{EG}}$ .

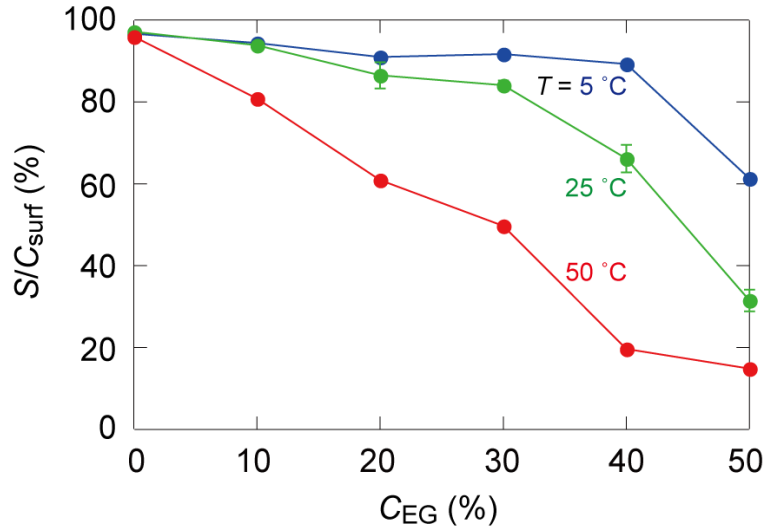
### B. EG/水混合液中での表面粒子への吸着

分配セル法により、PS 粒子への SOS の吸着量を測定した。まず  $C_{\text{EG}}$  における SOS の検量線を求めた。 $C_{\text{SOS}}$  に対する吸光度をプロットした検量線を Figure 17 に示す。つぎに、様々な  $C_{\text{EG}}$  に対する PS4 ( $\phi = 0.01$ ) への SOS の吸着量を求めた。未吸着の SOS 分子の濃度を  $C$  ( $\mu\text{M}$ )、吸着している SOS 分子の濃度を  $S$  ( $\mu\text{M}$ )、 $S = C_{\text{surf}} - C$  として算出した。 $C$  を吸光度測定により決定した。Figure 18 に  $C_{\text{EG}}$  に対して  $S/C_{\text{surf}}$  をプロットした結果を示す。



**Figure 17** The standard curve of SOS at various  $C_{\text{EG}}$ .





**Figure 18** Adsorbed quantity ( $S$ ) of SOS onto PS4 particles reduced by  $C_{surf}$  as a function of  $C_{EG}$  at three values of  $T$ .  $\phi = 0.01$ .  $C_{surf} = 20 \mu\text{M}$ .

このときの系の温度は、相図作成時に顕著な差が見られた  $T = 5^\circ\text{C}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$ で行った。また  $C_{surf} = 20 \mu\text{M}$ で行った。結果から、全ての条件において、 $C_{EG}$ が増加するほど  $S/C_{surf}$ の量は減少することが明らかになった。この理由として、 $C_{EG}$ が高いとき、SOS分子の疎水基とEG溶液の親和性が強まることが考えられる。 $S/C_{surf}$ の量は系の温度  $T$ が高いほど減少することが明らかになった。この減少は、 $C_{EG}$ が増加するほどより顕著に見られた。例として、 $C_{EG} = 40\%$ のとき  $T = 50^\circ\text{C}$ における吸着量は  $5^\circ\text{C}$ のときと比較して  $20\%$ であった。

### C. 温度誘起結晶化メカニズム

荷電粒子間には電気的な相互作用が働く。この相互作用は Yukawa 型の遮蔽されたクーロンポテンシャルに基づく [2,3]。(式 1)

$$U(r) = A(Ze_0)^2 \exp(-\kappa r) / (4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r) \quad (1)$$

相互作用が十分弱いときに成り立つ。 $r$ は二つの粒子の中心間距離、 $e_0$ は電気素量、 $\epsilon_0$ は真空中における誘電率をそれぞれ示す。粒子の半径  $a_p$ は補正因子  $A$ 中に考慮され、デバイ長 $\kappa$ は $\kappa^2 = e_0^2 I / (\epsilon_r \epsilon_0 k_B T)$ である。

$$A = \exp(2\kappa a_p) / (1 + \kappa a_p)^2 \quad (2)$$

前述の通り、荷電コロイド粒子に界面活性剤分子を加えることによって、粒子表面に部分的に吸着し、電荷数  $Z$  が増加する。一方、未吸着の界面活性剤分子が媒体中で増加すると、イオン濃度  $I$  が増加する。 $Z$  と  $I$  をそれぞれ  $S$  と  $C$  に依存する、とすると、電荷数の増加分  $\Delta Z$  は一粒子上に吸着した界面活性剤の数と等しい。系の粒子数密度  $\rho$  は  $3\phi/(4\pi a_p^3)$  であるので、 $\Delta Z$  は以下に示す通りである。

$$Z = Z_0 + \Delta Z$$

$$\Delta Z = [(4\pi a_p^3 N_A)/3000\phi] S \quad (3)$$

ここで、 $Z_0$  は界面活性剤がないときの電荷数、 $N_A$  はアボガドロ定数である。粒子は電荷を持つが、粒子表面近くの対イオンにより打ち消され、実際に働く電荷数  $Z_{\text{eff}}$  は小さくなる[30]。界面活性剤存在下での電荷数  $Z$  と  $Z_{\text{eff}}$  の割合  $\alpha = Z_{\text{eff}}/Z$  は、静電表面ポテンシャルが増加することにより  $Z$  が増加するほど小さくなる。よって、界面活性剤存在下では次式で表される。

$$Z_{\text{eff}} = \alpha(Z_0 + \Delta Z) \quad (4)$$

分散媒中に存在する全てのイオンが一価であるとき、媒体中のイオン濃度は次のように表される。

$$I = (1/2)C_C + C_S \quad (5)$$

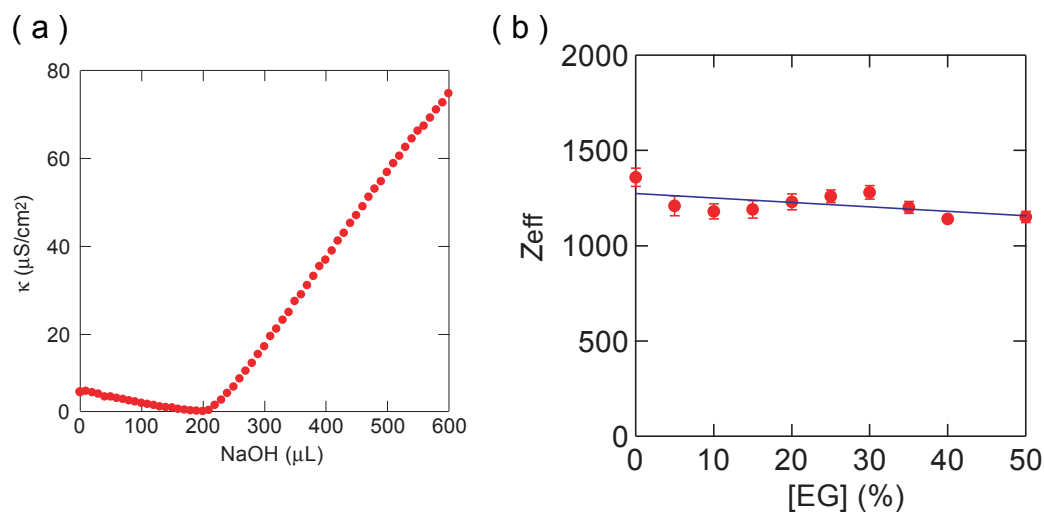
$C_C$ 、 $C_S$  はそれぞれ粒子の対イオン濃度と媒体中の塩濃度を示す。 $C_C$  は  $Z$  と  $r$  に比例し、以下の式で表される。

$$C_C = [3000\phi/(4\pi a_p^3 N_A)]Z \quad (6)$$

$$C_S = C + C_m \quad (7)$$

本実験は無塩系で行ったため、 $C_m$  は媒体中の不純物イオンの濃度を示す。電気伝導度測定より  $C_m$  は  $2 \mu\text{M}$  であった。

水中における  $Z_0$  を電気伝導度滴定の結果(Figure 19(a))と (3) 式を用いて、 $Z_0 = 14800$  と算出した。また、 $25^\circ\text{C}$  のときの界面活性剤なしのときの有効電荷数  $Z_{\text{eff},0}$  を様々な  $C_{\text{EG}}$  において電気伝導度測定より求めた。この結果、Figure 19(b)の直線関係が得られた。



**Figure 19** (a) Conductometric titration of PS4, (b)  $Z_{\text{eff}}$  vs  $C_{\text{EG}}$ .  $Z_{\text{eff}}(C_{\text{EG}}) = a + b C_{\text{EG}}$ ,  $a = 1.27 \times 10^3$ ,  $b = -2.3$

以前の実験から、 $Z_{\text{eff},0}$ の温度依存性が見られる[13]が、本研究では一定と仮定した。また、SOS存在下における $\alpha$ は(4)式より、 $\alpha = 0.086$ であった。 $C_{\text{surf}}$ はごく少量で $\Delta Z$ は $Z$ に対してとても小さいため、 $\alpha$ は $Z$ に依存することが示唆された。文献値[36-38]より、各温度におけるEG/水の誘電率をTable 4に示す。

**Table 4** Relative permittivity  $\epsilon_r$

T (°C)	$C_{\text{EG}} = 0$ (%)	10	20	30	40	50
5	84.94	82.04	79.86	76.05	72.76	69.2
25	78.37	75.55	72.88	69.71	66.56	63.14
50	70.16	67.44	64.15	61.79	58.82	55.57

また、式(3)～(7)からEG/水中においてPS4にSOSを添加したときの粒子の電荷数 $Z$ および塩濃度 $I$ を計算した。このとき $C_{\text{surf}} = 20 \mu\text{M}$ である。結果をTable 5, 6に示す。

**Tables 5** Charge number  $Z$

T (°C)	$C_{\text{EG}} = 0$ (%)	10	20	30	40	50
5	1396	1368	1339	1314	1286	1229
25	1396	1367	1333	1305	1259	1195
50	1395	1351	1301	1264	1204	1175

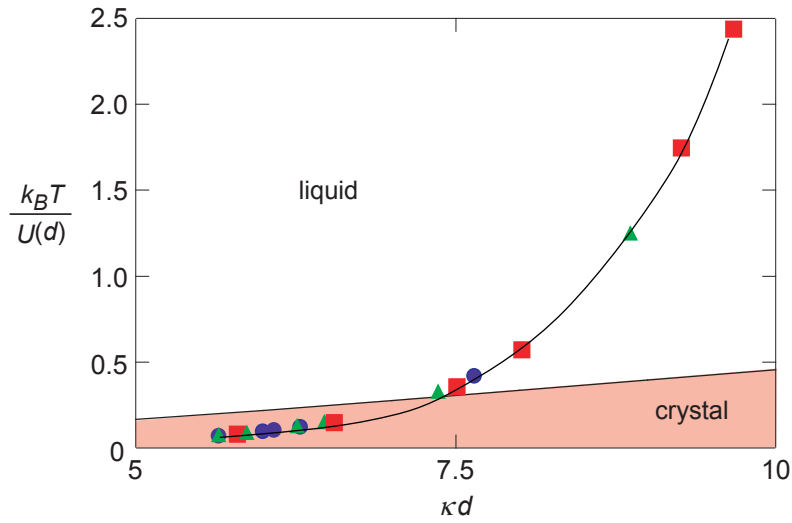
**Tables 6** Salt concentration  $I_s$  ( $\mu\text{M}$ )

T ( $^{\circ}\text{C}$ )	$C_{\text{EG}} = 0$ (%)	10	20	30	40	50
5	0.674	1.1	1.8	1.7	2.2	7.7
25	0.57	1.2	2.7	3.2	6.8	13.7
50	0.8	3.8	8.0	10.1	16.1	17.0

様々な  $C_{\text{EG}}$  と  $T$  における  $Z_{\text{eff}}$  と  $I$  を用いて理論計算により相境界を求め、Robbins らによる理論相図に対してプロットした (Figure 20)。Robbins らによる理論上の相境界を実線で示す。各シンボル●, ▲, ■は  $T = 5, 25, 50^{\circ}\text{C}$  に対応する。シンボルは左から  $C_{\text{EG}} = 0\%, 10\%, 20\%, 30\%, 40\%, 50\%$  のときの相境界を表している。結果から、全プロットが単一のマスターカーブで表されることがわかり、相転移は  $C_{\text{EG}}$  と  $T$  に依存することが明らかになった。理由として温度  $T$  の項は  $\epsilon_r T$  として  $k_B T / U(d)$  および  $\kappa d$  において導入されている((8)式)。

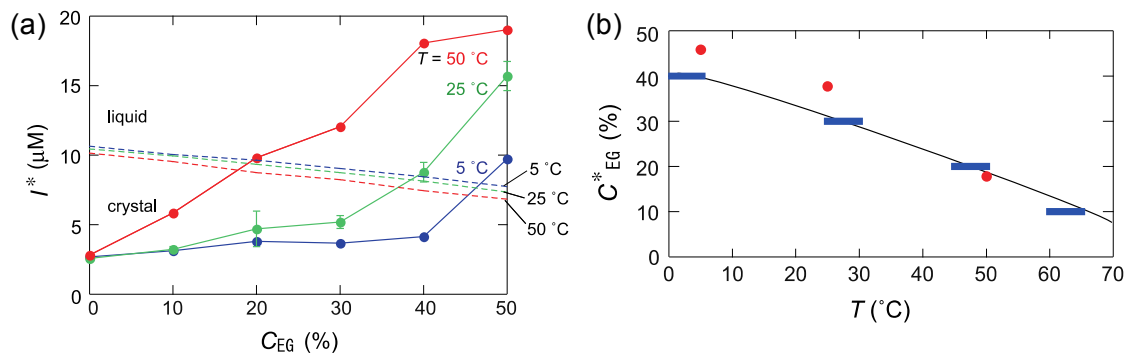
$$\kappa^2 = \frac{e^2(C_S + C_C)}{\epsilon k_B T} \quad (8)$$

しかし、実際は  $T$  の減少にともない、 $\epsilon_r$  は  $1/T$  に比例して変化するため、 $\epsilon T$  は温度によって変化しない。また、 $d$  と  $a_p$  は一定であるため、 $\kappa$  は  $I$  によって決まる。また、 $k_B T / U(d)$  は  $\exp(k(T)) = \exp(I(T)^{1/2})$  に比例する。すなわち、この系において  $k_B T / U(d)$  と  $\kappa d$  の関係は、主に温度変化によって依存するイオン濃度によって決まることが明らかになった。



**Figure 20** Experimental conditions for data points shown in Fig. 6 for PS4 colloids represented in  $k_B T/U(d)$ - $\kappa d$  parameter plane. Open circle, filled triangle, and open squares indicate results for  $T = 5^\circ\text{C}$ ,  $25^\circ\text{C}$ , and  $50^\circ\text{C}$ , respectively. Data points are those at  $C_{EG} = 0\%$ ,  $10\%$ ,  $20\%$ ,  $30\%$ ,  $40\%$ , and  $50\%$ , from left to right. Inset is magnified figure for  $\kappa d = 5.5$ - $6.2$ .

相境界におけるイオン濃度  $I^*$  は Robbins らによる計算機シミュレーションにより求められる。Figure 21 (a) に示す破線に、様々な  $C_{EG}$  における  $I^*$  の値を示す。また、吸着実験から求めた  $I^*$  の値をシンボルで示す。どちらも青が  $T = 5^\circ\text{C}$ 、緑が  $25^\circ\text{C}$ 、赤が  $50^\circ\text{C}$  にそれぞれ対応している。また、Figure 21 (b) に示した理論の相境界と吸着等温線から求めた相境界における  $C_{EG}^*$  (●) と結晶化相図より求めた相境界 (■) は良く一致した。本研究の EG/水中での SOS の吸着挙動による PS コロイドの結晶化は系の温度による静電遮蔽効果の影響であることが明らかになった。



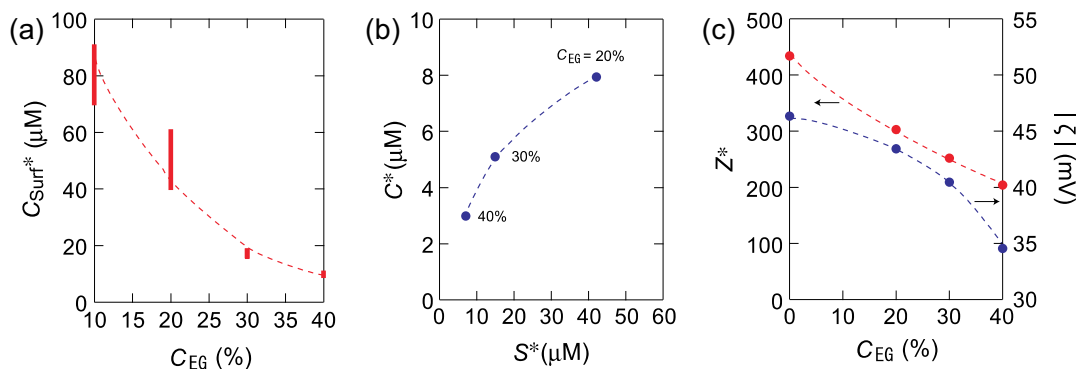
**Figure 21** (a)  $I^*$  determined from adsorption data (symbols) and  $I^*$  calculated from phase diagram according to Robbins et al. (dashed curves) at three values of  $T$  plotted vs.  $C_{EG}$ . (b)  $C_{EG}^*$  at crystallization phase boundary determined from data in (a) (circles), and observed crystallization boundaries in Fig. 4 (rectangular symbols). Solid curve is provided to guide the eyes.

#### D. 結晶化挙動における EG 濃度の影響

これまで説明した通り、温度誘起結晶化挙動は  $C_{\text{surf}}$  が一定のとき、媒体中のイオン濃度によって決まる。また、温度一定のとき、 $C_{\text{EG}}$  が結晶化に影響する。

界面活性剤存在下において、PS3 を用い  $\phi = 0.01$ 、 $T = 25^\circ\text{C}$  で様々な  $C_{\text{EG}}$  に対して  $C_{\text{surf}}^*$  を Figure 22 (a) にプロットした。その結果、予想された通り  $C_{\text{EG}}$  の減少に伴い、 $C_{\text{surf}}^*$  も減少した。 $S$  と  $C$  の値は  $C_{\text{surf}}$  により求められた (Figure 22(b))。今回、 $C_{\text{EG}} = 20\%$ 、 $30\%$  の吸着量の測定は超遠心法を用いた。 $C_{\text{EG}} = 40\%$  では分配セル法により測定を行った。 $C_{\text{EG}}$  が高いほど  $S^*$  および  $C^*$  は明らかな減少が見られた。これは  $C_{\text{EG}}$  が高いほど  $C_{\text{surf}}^*$  が小さくなるためと考えられる。

電荷数の変化により  $\alpha$  もまた変化するため、 $Z_{\text{eff}}$  の決定は必要不可欠である。SOS の存在下でゼータ電位測定を行い、電荷数はゼータポテンシャルから Poisson-Boltzmann 式より算出した。 $C_{\text{EG}}$  のときの、 $\zeta$  値および電荷数  $Z$  をプロットしたものを Figure 22 (c) に示す。 $C_{\text{EG}}$  の増加にともない、 $Z$  と  $I$  の減少が見られた。これらの結果から、 $C_{\text{EG}}$  の増加により  $C_{\text{surf}}^*$  は減少することが明らかとなった。したがって、様々な  $C_{\text{EG}}$  における結晶化は、主に温度に依存するイオン濃度に起因することが明らかになった。



**Figure 22** (a)  $C_{\text{surf}}^*$  for PS3 colloids ( $\phi = 0.01$ ) in the presence of SOS at  $T = 25^\circ\text{C}$ . (b)  $S^*$  vs.  $C^*$  at three values of  $C_{\text{EG}}$ . (c)  $Z$  and  $|\zeta|$  plotted vs.  $C_{\text{EG}}$ .

#### 2-5 結論

ポリスチレンコロイド粒子 EG/水分散系においても、粒子表面へのイオン性界面活性剤の吸着を利用した、結晶化の温度制御が可能であった。結晶化相図は界面活性剤の吸着等温線に基づいて定量的に説明できた。界面活性剤の吸着を利用した温度誘起結晶化は、媒体中のイオン濃度の変化によることが明らかになった。

### 第三章 コロイド結晶固定ゲルのイオン透過性

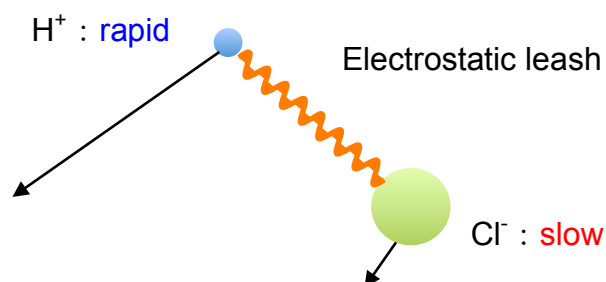
#### 3-1 はじめに

生体内の細胞膜やイオンチャネルはイオン選択透過性を持ち、電子やイオンの移動が起こる。イオンの移動には膜電位が重要である。その機構を解明するために、コロイドを用いたゲルや膜中のイオン透過における電位効果に関する研究は有用である。また、医薬分野におけるコロイド結晶の医療用センサー応用が期待されている。細胞中では外液と内液のイオンの濃度差が存在する。ゲル固定コロイド結晶を透過膜として用いる場合、結晶の存在がイオン透過に及ぼす影響に関する研究は、センシング応用においてとても重要である。

これまでの研究で、ゲル膜を用いたイオン透過性について、ポリマーの網目の障壁効果がイオンの透過性に影響を及ぼすことが明らかになっている。

電解質が膜を透過するとき、拡散電位と Donnan 電位が生じる。電解質が膜中を濃い方から薄い方へと拡散する場合、拡散速度はそれぞれのイオンの種類によって異なる。一般に、同一場所におけるイオン濃度は等しいとはいえ、陽イオンと陰イオンの濃度が異なることにより正・負電荷の偏りが生じる。この偏りが生じない方向に電位勾配が発生する。この電位勾配により偏りは平衡的に落ち着き、時間的に変化しなくなる。例えば、Figure 23 に示すように HCl の場合、 $H^+$ の移動度は大きい、 $Cl^-$ は小さい。 $H^+$ と  $Cl^-$ 間に電気的な力が働き、電位差が生じる[39]。このとき、両イオンが対となって移動するためこのとき両者の速度は等しくなる。この濃度差により生じる電位を拡散電位という。この電位差を表した式を Nernst の式という((1)式)。 $\omega_+, \omega_-$ は兩種イオンのモル移動度を示す。

$$\Delta E = -\frac{\omega_+ - \omega_-}{\omega_+ + \omega_-} \frac{RT}{F} \ln \frac{C_d}{C_0} \quad (1)$$



**Figure 23** Electrolyte diffusion. The highly mobile  $H^+$  and the slower  $Cl^-$  to move at the same rate by electrostatics force.

また、膜が選択透過性や固定電荷を持つ場合に、電解質を透過させると、片側に存在するイオンが選択透過性の影響を受け、透過できなくなる。このとき、透過性イオンは不透過のイオンの影響で自由に分布することができず、分布は不均一のまま平衡状態に達する。これを **Donnan** 平衡と呼び、このとき生じる膜の両側の電位差を **Donnan** 電位と呼ぶ。

固定電荷を膜として用いる場合の拡散を表す式として、**Teorell** 理論が用いられる[42]。**Teorell** の式は拡散電位と **Donnan** 電位を考慮して拡散係数を表したものである。

荷電コロイド粒子固定ゲルについて、粒子の存在による障壁効果と粒子間に働く静電相互作用による **Donnan** 電位および拡散電位が働き、イオンの拡散速度が小さくなると考えられ、本研究ではコロイド結晶固定ゲルを用いて膜透過実験を行い、コロイド結晶状態がイオンの選択透過に及ぼす影響を検討した。

### 3-2 試料

#### A. PS 粒子

コロイド粒子として、正負電荷の二種類の **PS** 粒子をソープフリー乳化重合法[27,40,41]により合成し用いた。合成した **PS** 粒子はヴィスキングチューブ（日本メデカルサイエンス社）に入れ、蒸留水および **MilliQ** 水に対して一ヶ月以上透析を行い、水の電気伝導度が  $1.0 \mu\text{S}/\text{cm}$  以下になるまで精製した。さらに、イオン交換樹脂として **AG501-X8(D)**型 **mixbed**(**Bio-Rad Labs, CA, U.S.A.**)を用いて精製した後用いた。

用いた **PS** 粒子のキャラクタリゼーションを行った。結果を **Table 1** に示す。粒子径  $d$  を動的光散乱法により、粒子の実効表面電荷数  $Z_{\text{eff}}$  を電気伝導度測定により求めた。また、表面電荷密度  $\sigma_{\text{eff}}$  を算出した。

**Table 1** Characteristics of colloidal particles used in the present study.

Sample	$d$ (nm)	$Z_{\text{eff}}$	$\sigma_{\text{eff}}$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )
PS(-)	$110 \pm 10$	860	0.44
PS(+)	$260 \pm 25$	600	0.049

#### B. ゲル化剤

モノマーとして **Acrylamide** (**NMAM**, 笠野興産株式会社)、架橋剤として



N,N'-Methylene-bis(acrylamide) (Bis, 和光純薬工業)、光重合開始剤として 2,2'-Azobis[2-methyl-N-(2-hydroxyethyl)-propionamide (VA, 和光純薬工業)を用いた。

### C. 電解質

HCl (和光純薬工業) 水溶液を用いて膜透過実験を行った。

## 3-3 方法

### A. ゲル化剤の調製

ゲル化剤にイオン交換樹脂を加え、20 分間振とうさせて精製をした。

### B. コロイド結晶固定ゲルの作製

NMAM は原液 9 mL、VA と Bis はそれぞれ MilliQ 水に溶解させ、4 mg/mL, 0.1 mol/L と調製した。イオン交換法により 20 分間生成したものを用いた。全量 1 mL で NMAM 113  $\mu$ L, Bis 100  $\mu$ L, VA 25  $\mu$ L、PS 分散液または水を混合し、得られた合成液を Ar バブリングにより脱酸素をした。合成液をディスク状のセルに入れ、ハンディ紫外線ランプ(AS ONE, 波長=365nm)で 20 分間照射し、直径 35 mm, 厚さ 1 mm の PS 粒子固定ゲルおよび PS なしゲルを作製した。このとき、粒子濃度は PS (-)  $\phi = 0.04$ , PS (+)  $\phi = 0.01, 0.02$  である。ゲルは、MilliQ 水に浸け、膨潤平衡に達した後、膜透過実験に用いた。さらに、水に浸けて保存していたゲルは、透過実験に用いる前に拡散実験に用いる溶媒の低濃度側の濃度に調製した溶媒に一晩浸け、実験を行った。

### C. PS 粒子の被覆率の決定

ゲル固定した PS 粒子のポリマーによる被覆率を測定した。PS 固定ゲルおよび PS なしゲルに界面活性剤 sodium hexadecyl sulfate (SHS, 和光純薬)を吸着させ、吸着量を測定した。PS 固定ゲルを 50  $\mu$ M の SHS 水溶液に浸け震盪後、上澄みを取りメチレンブルーによる比色法により遊離の SHS の量  $C_{SHS}$  ( $\mu$ M)を決定した。また、超遠心法を用いて PS 分散液に対する SHS の吸着量を測定した。両者を比較することで被覆率を算出した。

#### D. 透過実験

Figure 24 の膜透過用のセルを用いて、HCl の濃度の時間変化を電気伝導度測定により測定した。透過実験時の HCl の濃度は、濃度比が 10 倍となるよう調製し、濃度勾配のもとで拡散させた。さらに、透過実験に用いた溶媒の低濃度側の濃度の溶媒に一晩浸けてから用いた。

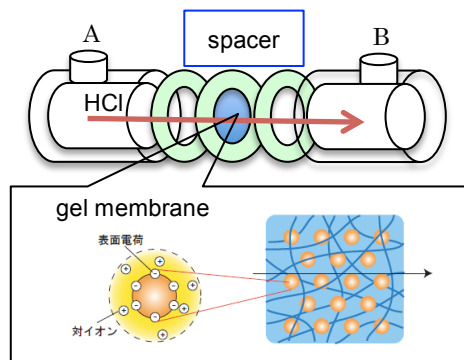


Figure 24 Scheme of membrane transport experiments.

#### E. 拡散係数

膜透過実験の結果から拡散係数  $D$  を求めた。解析方法は以下に示す。

1. 電気伝導度  $\kappa$  から濃度  $C$  を求めた。
2.  $C$  より (1) 式を用いてイオンの透過量  $Q$  を求めた。

$$Q = C(t)V - C_0V \quad (1)$$

3. 流速  $J$ 、膜透過係数を  $D$  とすると

$$dQ/dt = AJ \quad (2)$$

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (3)$$

である。ここで、 $V$  はセルの体積、 $A$  はゲル膜の面積、 $dx$  はゲルの厚さである。

(Figure 25) ゲルの直径および厚さはノギスにより計測した。また、 $dC = C_A - C_B$  である。

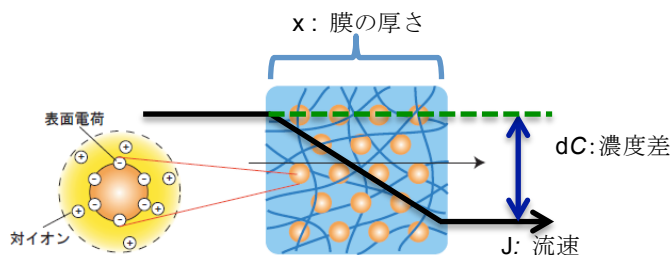


Figure 25 Calculation of diffusion coefficient.

## F. Teorell 理論との比較

拡散係数  $D$  について、膜中での濃度勾配が一定と仮定すると、Teorell 理論[41]により表せる。 $D(X=0)$ は非荷電膜中の拡散係数を示す。それぞれの濃度に対して荷電膜の相対拡散係数  $D/D(X=0)$ をプロットした。その結果を Teorell 理論による計算結果と比較した。

### 3-4 結果と考察

#### A. PS 粒子のゲル固定

粒子のゲル固定を行った。PS(-)は $\phi = 0.04$ , PS(+)は $\phi = 0.01$ 、電荷を増やすため $\phi = 0.02$ でゲル固定を行った。PS(-)において、ポリマー鎖の被覆率を調べるために、SHS を用いて吸着量測定を行った。超遠心法により吸着している SHS の量  $S$  ( $\mu\text{M}$ )、未吸着の SHS の量  $C$  ( $\mu\text{M}$ )を求め、プロットした。(Figure 26)

このグラフの回帰直線より、 $S = S(C)$ が分かった。 $S = 23.24C - 23.854$  (1)  
また、仕込みの SHS 濃度  $C_{\text{SHS}} = (\text{ゲルの吸着 } S_{\text{gel}} = 9.8) + (\text{PS の吸着 } S_{\text{PS}} = 30.5) + (\text{未吸着 SHS } C = 9.7)$  よりゲル中の PS に吸着している SHS 量が分かり、PS のみの吸着量との比較から、ゲル中の PS のポリマーによる被覆率が 85%であることが明らかになった。

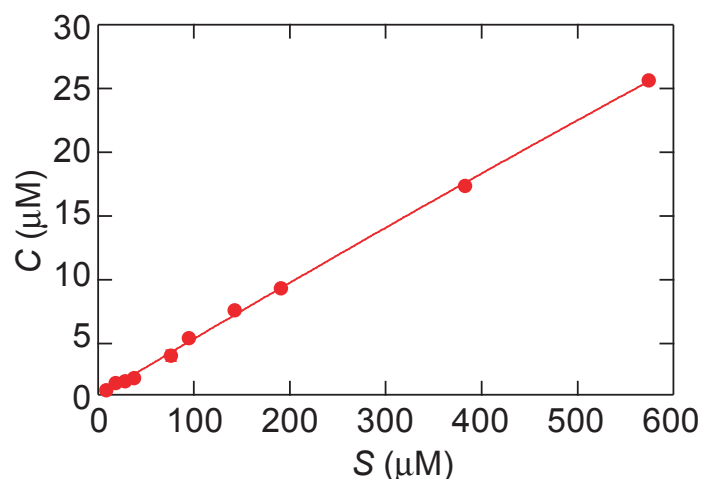
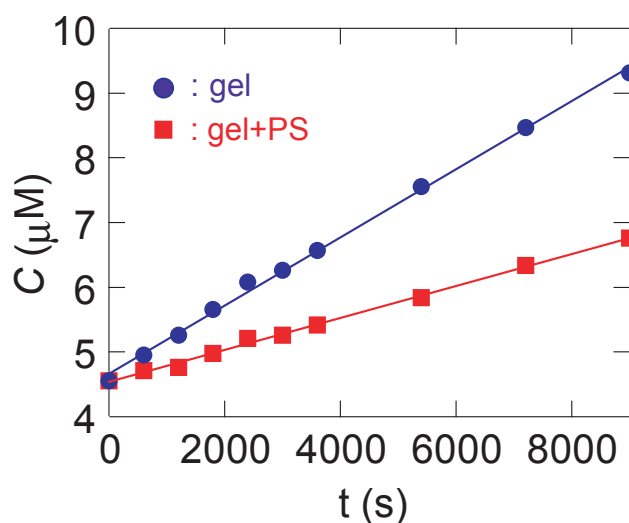


Figure 26 Adsorption of SHS onto PS(-).

#### B. 結晶固定ゲルのイオン透過性

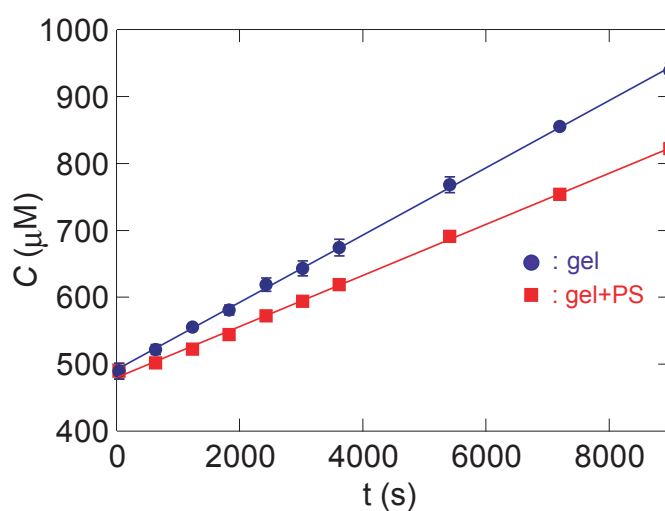
PS (-)固定ゲルを用いて膜透過実験を行った。  
ゲル膜を挟んで 10 倍の濃度勾配のもとで攪拌し、その透過量を電気伝導度測定

により時間ごとに測定した。このときの HCl の濃度は  $C_{\text{HCl}} = 3, 5, 10, 50, 100, 1000, 10000 \mu\text{M}$  である。 $C_A : C_B = 5 : 50 \mu\text{M}$  における透過実験の結果を Figure 27 に示す。このとき PS (-) の  $\phi = 0.04$  である。グラフより、PS (-) 粒子の存在により、イオン透過性が下がるということが分かった。また傾きから、イオンの透過量を求め拡散係数  $D$  を求めた。 $D_{\text{gel}} = 1.46 \times 10^{-5} (\text{cm}^2/\text{s})$ ,  $D_{\text{gel+PS}} = 7.37 \times 10^{-6}$  であった。また相対拡散係数  $D/D_0$  は  $0.504$  であった。



**Figure 27** C – time plot for gel (●) and PS (-) gel (■),  $C_A : C_B = 5 : 50 \mu\text{M}$ .

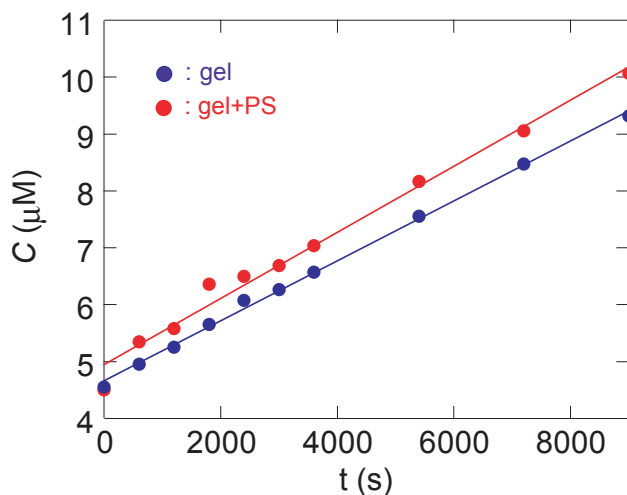
同様に、 $C_A : C_B = 500 : 5000 \mu\text{M}$  における透過実験の結果 (Figure 28) から、 $D_{\text{gel}} = 1.25 \times 10^{-5} (\text{cm}^2/\text{s})$ ,  $D_{\text{gel+PS}} = 9.99 \times 10^{-6}$ ,  $D/D_0 = 0.799$  であった。この結果から、PS が存在すると、拡散係数は減少することが明らかになった。



**Figure 28** C – time plot for gel (●) and PS (-) gel (■),  $C_A : C_B = 500 : 5000 \mu\text{M}$ .

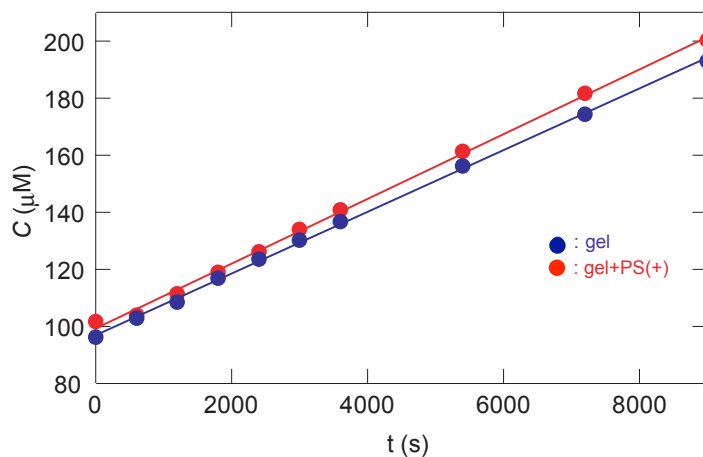
PS (+)固定ゲルを用いて膜透過実験を行った。PS (+)の場合は、 $\phi = 0.01$ ,  $C_{\text{HCl}} = 3, 5, 10, 50, 100 \mu\text{M}$  および  $\phi = 0.02$ ,  $C_{\text{HCl}} = 3 \mu\text{M}$  である。

$\phi = 0.01$ ,  $C_A : C_B = 5 : 50 \mu\text{M}$  における透過実験の結果を Figure 29 に示す。PS (+)存在下ではイオン透過性が高いことが分かった。また、傾きはゲルのみより増加した。傾きから求めた  $D_{\text{gel}} = 1.46 \times 10^{-5} (\text{cm}^2/\text{s})$ ,  $D_{\text{gel+PS}} = 1.27 \times 10^{-5}$ 、 $D/D_0 = 0.869$  であった。



**Figure 29** C – time plot for gel (●) and PS (+) gel (●),  $C_A : C_B = 5 : 50 \mu\text{M}$ .

同様に  $\phi = 0.01$ ,  $C_A : C_B = 100 : 1000 \mu\text{M}$  における透過実験の結果を Figure 30 に示す。傾きから  $D_{\text{gel}} = 1.18 \times 10^{-5} (\text{cm}^2/\text{s})$ ,  $D_{\text{gel+PS}} = 1.24 \times 10^{-5}$  であった。また、 $D/D_0 = 1.05$  であった。



**Figure 30** C – time plot for gel (●) and PS (+) gel (●),  $C_A : C_B = 100 : 1000 \mu\text{M}$ .

PS 粒子固定ゲルを用いた膜透過実験より、PS (-)では、拡散係数が減少し、PS (+)では拡散係数が増加することが明らかになった。

様々な濃度に対する膜透過実験の結果より得られた相対拡散係数  $D/D(X=0)$  について Table 2 にまとめた。

**Table 2**  $D/D(X=0)$

PS (-) $C_0$ ( $\mu\text{M}$ )	$D/D(X=0)$	PS(+) $C_0$ ( $\mu\text{M}$ )	$\phi = 0.01,$ $D/D(X=0)$	$\phi = 0.02,$ $D/D(X=0)$
3	0.455	3	1.14	1.71
5	0.504	5	0.87	
10	0.577	10	0.94	
50	0.814	50	0.84	
100	0.755	100	1.05	
500	0.799			
1000	0.944			

### C. ゲル中での拡散に関する検討

イオン透過に対する粒子の障壁効果について検討を行った。単位立方格子状に配列した粒子に対するゲルの網目や粒子の障壁効果  $D_s$  について粒子の体積分率を  $\phi$  とすると、障壁効果は次の Jefferson の式[43]により与えられる。

$$D_s = f(\phi)D_0 \quad (1)$$

$$f(\phi) = 1 - \frac{\pi}{4}(1 + 2n)^{-2} \quad (2)$$

$$n = 0.403\phi^{-\frac{1}{3}} - 0.5 \quad (3)$$

(1)~(3)式を用いて、計算により、ゲルの障壁効果は 0.74、粒子の障壁効果は、 $\phi = 0.04$  のとき 0.86、 $\phi = 0.01$  のとき 0.94、 $\phi = 0.02$  のとき 0.91 であった。

また、Teorell 理論[42]を用いて、計算を行った。Teorell の式は、Donnann 電位の項と拡散電位の項からなる。以下の式を用いて、固定電荷が存在する膜における拡散係数  $D$  を計算できる。

$$\frac{D}{D(X=0)} = \frac{1}{2(\xi_0 - \xi_d)} \left[ \sqrt{1 + (2\xi_0)^2} - \sqrt{1 + (2\xi_d)^2} + W \ln \frac{\sqrt{1 + (2\xi_d)^2} + W}{\sqrt{1 + (2\xi_0)^2} - W} \right]$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \xi_0 = C_0/QX \\ \xi_d = C_d/QX \\ W = (\omega_+ - \omega_-)/(\omega_+ + \omega_-) \end{array} \right.$$

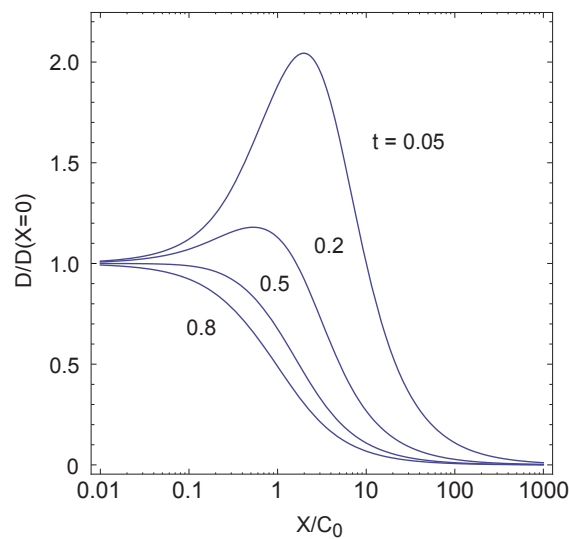
$\omega$  : モル移動度,  $\xi$  : 電解質の濃度,  $X$  : 固定電荷密度を示す。

Teorell の理論を用いて、濃度比を  $\xi_0 : \xi_d = 10 : 1$  に保ちながら相対拡散係数の濃度依存性を計算した。結果を Figure 31 に示す。PS (-)粒子は、HCl に対し  $H^+$  の透過に影響を及ぼし、また、PS (+)粒子は HCl に対して  $Cl^-$  の透過に影響を及ぼすと考えられる。イオンの輸率  $t$  は以下の式で表される。

$$t_{H^+} = \frac{\Lambda_{H^+}}{\Lambda_{H^+} + \Lambda_{Cl^-}} = 0.8$$

$$t_{Cl^-} = \frac{\Lambda_{Cl^-}}{\Lambda_{H^+} + \Lambda_{Cl^-}} = 0.2$$

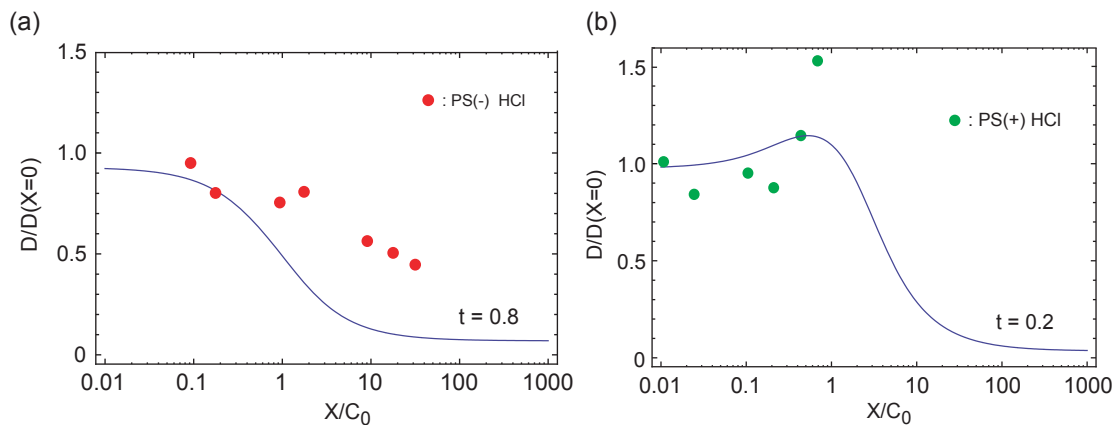
低濃度領域では輸率による違いは見られないが、濃度が高くなると各イオンでの移動度に差が見られた。さらに高濃度領域では  $D$  は 0 に収束することが分かった。



**Figure 31** Concentration dependence of diffusion coefficient of HCl.

Teorell の理論と実験結果の比較を行った。PS (-)は  $t_{H^+} = 0.8$  と PS (+)は  $t_{Cl^-} = 0.2$  とそれぞれ比較する。比較の際、粒子の障壁効果 PS (-) : 0.86, PS (+) : 0.94, 0.91 と PS 粒子の被覆率 85%を考慮した (Figure 32)。

どちらも定性的な一致が見られ、コロイド粒子の存在はイオンの膜透過において、障壁効果と荷電効果のどちらも影響することが明らかになった。また、定量的に理論値との差が見られた。この理由として、Teorell の理論は一様に電荷が分布していると仮定してあるが、コロイド系において電荷は局在しているため一致しないと考えられる。定量的一致のため、ゲルによる被覆率やゲル中の電荷数の調節、溶媒濃度などの検討が必要である。



**Figure 32** (a) Concentration dependence of diffusion coefficient of HCl in PS (-) + gel. (b) Concentration dependence of diffusion coefficient of HCl in PS (+) + gel.

### 3-5 結論

ゲル中において、コロイド粒子の存在がイオンの透過性に影響を及ぼすことが分かった。マイナスのポリスチレン結晶存在下では膜を透過するイオンの拡散速度が小さくなり、プラス粒子存在下では大きくなることが明らかになった。これは、粒子の存在による障壁効果のほか、Donnan 電位および拡散電位の二つの効果によると考えられる。膜透過選択性を利用し、コロイド結晶の材料応用や医薬分野におけるセンシング応用が期待できる。



## 第四章 結論

本研究では、以下についての検討を行った。

(1) 粒子表面へのイオン性界面活性剤の吸着の温度依存性を利用して、ポリスチレン粒子の EG/水分散系のコロイドの結晶化を行った。また、結晶化は温度制御が可能であることが明らかになった。結晶化相図は界面活性剤の吸着等温線に基づいて定量的に説明できた。界面活性剤の吸着を利用した温度誘起結晶化は、媒体中のイオン濃度の変化によることが明らかになった。

コロイド結晶の材料応用には、非水媒体中における結晶化が必要であり、本研究により様々なポリマー樹脂中における結晶化が期待できる。

(2) ゲル中において、荷電コロイド粒子の存在がイオンの透過性に影響を及ぼし、膜を透過するイオンの拡散速度が変化することが明らかになった。拡散速度の変化は、粒子の存在による障壁効果と粒子間に働く静電相互作用（Donnan 電位および拡散電位）によると考えられる。コロイド結晶固定膜の膜透過選択性を利用し、材料応用や医・薬分野におけるセンシング応用が期待できる。

## 第五章 今後の展望

(1) 界面活性剤の吸着を用いることによって、低誘電率媒体中での結晶化が期待でき、汎用的なポリマー樹脂中においてコロイド結晶の作成が可能となれば、コロイド結晶のさらなる応用が実現できる。

また、温度制御が可能となるため、この手法を用いて、一方向温度誘起結晶化を行い、均一な大きな結晶を作成することが期待できる。

(2) 医薬応用として、コロイド結晶を用いたセンサー応用を検討している。ゲル固定コロイド結晶を選択透過膜として用いることで、電解質と非電解質の分離ができ、超小型センサーの作製が期待できる。また、ゲル変形による構造色の変化から、わずかな応力で反応する高感度のセンサーの作成が期待できる。さらに、コロイド結晶が及ぼすイオン選択透過への影響の検討により、薬物放出制御への応用が期待できる。

## 謝辞

本研究の遂行にあたり、懇切丁寧な御指導を賜り、本研究の全般にわたって多大な御尽力を頂きました、名古屋市立大学大学院薬学研究科 山中淳平教授に深く感謝致します。

本研究の全般にわたって多大な御教示、御指導を賜りました名古屋市立大学大学院薬学研究科 奥菌透准教授に深く感謝致します。

本論文作成と本研究の全般にわたって多大な御尽力、御指導を賜りました名古屋市立大学大学院薬学研究科 豊玉彰子講師に深く感謝致します。

温度誘起結晶化実験に関して共同研究者として御尽力頂きました永野亮太氏に深く感謝致します。

温度誘起結晶化実験に関して共同研究者として御尽力頂きました山本政彰氏に深く感謝致します。

ゲル固定結晶のイオン透過性実験に関して共同研究者として御尽力頂きました西村有理氏に深く感謝致します。

最後に、本研究に御協力下さいました、名古屋市立大学大学院薬学研究科コロイド・高分子物性学分野の皆様には感謝致します。

## 参考文献

- [1] P. Pieranski, Colloidal crystals, *Contemp. Phys.* 24 (1983) 25–73.
- [2] W.B. Russel, D.A. Saville, W.R. Schowalter, *Colloidal Dispersions*, Cambridge University Press, New York, 1989.
- [3] A.K. Sood, H. Ehrenreich, D. Turnbull (Eds.), *Solid State Phys*, Academic Press, New York, 1991.
- [4] N. Ise, I. Sogami, *Structure Formation in Solution*, Springer, Berlin, 2005.
- [5] V.J. Anderson, H.N.W. Lekkerkerker, *Nature* 416 (2002) 811–815.
- [6] A.Yethiraj, A. van Bladderen, *Nature* 421 (2003) 513
- [7] J.D. Joannopoulos, R.D. Meade, J.N. Winn, *Photonic Crystals, Modeling the Flow of Light*, Princeton University Press, New York, 1995.
- [8] J.H. Moon, S. Yang, Chemical aspects of three-dimensional photonic crystals, *Chem. Rev.* 110 (2010) 547–574.
- [9] N. Vogel, M. Retsch, C.-A. Fustin, A. del Campo, U. Jonas, Advances in colloidal assembly: the design of structure and hierarchy in two and three dimensions, *Chem. Rev.* 115 (2015) 6265–6311.
- [10] M.O. Robbins, K. Kremer, G.S. Grest, Phase diagram and dynamics of Yukawa systems, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 3286–3313.
- [11] A. van Bladderen, *MRS Bull*, 29 (2004) 85
- [12] A. Toyotama, J. Yamanaka, Heating-induced freezing and melting transitions in charged colloids, *Langmuir* 27 (2011) 1569–1572.
- [13] P.N. Pusey, W. van Megen, Phase behavior of concentrated suspensions of nearly hard colloidal spheres, *Nature* 320 (1986) 340–342.
- [14] P. Bartlett, W. van Megen, in: A. Metha (Ed.), *Granular Matter*, Springer, Heidelberg, 1994, pp. 195–257.

- [15] Z. Chen, W.B. Russel, P.M. Chaikin, Controlled growth of hard-sphere colloidal crystals, *Nature* 401 (1999) 893–895.
- [16] A. Vrij, M.H.G. Penders, P.W. Rouw, C.G. de Kruif, J.K.G. Dhont, C. Smits, H.N.W. Lekkerkerker, Phase-transition phenomena in colloidal systems with attractive and repulsive particle interactions, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 90 (1990) 31–40.
- [17] A.M. Alsayed, M.F. Islam, J. Zhang, P.J. Collings, A.G. Yodh, Premelting at defects within bulk colloidal crystals, *Science* 309 (2005) 1207–1210.
- [18] Z. Wang, F. Wang, Y. Peng, Z. Zheng, Y. Han, Imaging the homogeneous nucleation during the melting of superheated colloidal crystals, *Science* 338 (2012) 87–90.
- [19] J.R. Savage, D.W. Blair, A.J. Levine, R.A. Guyer, A.D. Dinsmore, Imaging the sublimation dynamics of colloidal crystallites, *Science* 314 (2006) 795–798.
- [20] A. Toyotama, J. Yamanaka, M. Yonese, T. Sawada, F. Uchida, Thermally driven unidirectional crystallization of charged colloidal silica, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 3044–3045.
- [21] M. Shinohara, A. Toyotama, M. Suzuki, Y. Sugao, T. Okuzono, F. Uchida, J. Yamanaka, Recrystallization and zone melting of charged colloidal crystals, *Langmuir* 29 (2013) 9668–9676.
- [22] G. Dhanaraj, K. Byrappa, V. Prasad, M. Dudley (Eds.), *Springer Handbook of Crystal Growth, Part B*, Springer, Heidelberg, 2010.
- [23] A. Toyotama, M. Yamamoto, Y. Nakamura, C. Yamazaki, A. Tobinaga, Y. Ohashi, T. Okuzono, H. Ozaki, F. Uchida, J. Yamanaka, Thermoresponsive colloidal crystallization using adsorption of ionic surfactants, *Chem. Matter.* 26 (2014) 4057–4059.

- [24] T. Palberg, W. Mönch, F. Bitzer, R. Piazza, T. Bellini, Freezing transition for colloids with adjustable charge: a test of charge renormalization, *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995) 4555–4558.
- [25] W. Gao, D. Vecchio, J. Li, J. Zhu, Q. Zhang, V. Fu, J. Li, S. Thamphiwatana, D. Lu, L. Zhang, Hydrogel Containing Nanoparticle Stabilized Liposomes for Topical Antimicrobial Delivery *ACSnano* 8(3) (2014) 2900-2907
- [26] E. A. Kamenetzky, L.G. Magliocco, H.P. Panzer, *Science* 263 (1994) 207
- [27] J. H. Holtz, S. A. Asher, *Nature* 389 (1997) 829-832
- [28] Y. Iwayama, J. Yamanaka, Y. Takiguchi, M. Takasaka, K. Ito, T. Shinohara, T. Sawada, M. Yonese, Optically Tunable Gelled Photonic Crystal Covering Almost the Entire Visible Light Wavelength Region, *Langmuir* 19 (2003) 977-980.
- [29] Y. Jin, J. Yamanaka, S. Sato, I. Miyata, C. Yomota, M. Yonese, Characteristics of hyaluronate-hydroxyethyl acrylate blend gel release of cationic amphiphilic solutes, *Chem. Pharm. Bull* 50 (2002) 1341-1348.
- [30] Y. Chonde, I.M. Krieger, Emulsion polymerization of styrene with ionic comonomer in the presence of methanol, *J Appl. Polym. Sci.* 26 (1981) 1819–1827.
- [31] J. Yamanaka, Y. Hayashi, N. Ise, T. Yamaguchi, Control of the surface charge density of colloidal silica by sodium hydroxide in salt-free and low-salt dispersions, *Phys. Rev. E* 55 (1997) 3028–3036.
- [32] Y.-H. Cheng, P. Watts, M. Hinchcliffe, R. Hotchkiss, R. Nankervis, N.F. Faraj, A. Smith, S.S. Davis, L. Illum, Development of a novel nasal nicotine formulation comprising an optimal pulsatile and sustained plasma nicotine profile for smoking cessation, *J. Controlled Release* 79 (2002) 243–254.
- [33] F.P. Bonina, M.L. Giannossi, L. Medici, C. Puglia, V. Summa, F. Tateo, Adsorption of salicylic acid on bentonite and kaolin and release experiments,

Appl. Clay Sci. 36 (2007) 77–85.

[34] A. Michael, T. Friedberg, F. Oesch, Colorimetric quantitation on trace amounts of sodium lauryl sulfate in the presence of nucleic acids and proteins, *Anal. Chem.* 207 (1992) 73–75.

[35] B.V.R. Tata, P.S. Mohanty, M.C. Valsakumar, J. Yamanaka, Long-wavelength transverse modes in charged colloidal crystals, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004). 268303-1–4.

[36] G. Akerlof, Dielectric constants of some organic solvent–water mixtures at various temperatures, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 4125–4139.

[37] C.G. Malmberg, A. Maryott, Dielectric constant of water from 0°C to 100°C, *J. Res. Natl. Bureau Stds.* 56 (1956) 1–8.

[38] A.C. Kumbharkhane, S.M. Puranik, S.C. Mehrotra, Temperature dependent dielectric relaxation study of ethylene glycol–water mixtures, *J. Sol. Chem.* 21 (1992) 201–212.

[39] E.L. Cussler, E. N. Lightfoot, Multicomponent diffusion in restricted systems, *AIChE J.* 9 (1963) 703, 783.

[40] G. Bazin, X.X. Zhu, Formation of crystalline colloidal arrays by anionic and cationic polystyrene particles, *Soft Matter* 6 (2010) 4189–4196.

[41] R. Nagano, A. Toyotama, J. Yamanaka, PH<sup>-</sup> and temperature-induced crystallization of aqueous dispersions of positively charged poly(styrene-co-2-vinylpyridine) particles, *Chem. Lett.* 40 (2011) 1366–1367.

[42] T. Teorell, *Proc. Soc. Exptl. Biol.*, 33, (1935) 282; T. Teorell, *Progress Biophysics Biophysical Chem.*, 3 (1953) 305.

[43] T. B. Jefferson, O. W. Witzell, W.L. Sibbett, *Ind. Engng Chem.* 50, 1589.